



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE SUCRE  
ESCUELA DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS CON LA  
 $N^1, N^2$ -DIFENILHIDRACINA-1,2-BIS(CARBOTIOAMIDA) Y LA  
1-(NAFTALEN-1-IL)-3-FENILTIOUREA COMO LIGANDOS  
(Modalidad: Tesis de grado)

MANUEL IGNACIO LEÓN BARRIOS

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2012

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS CON LA  
*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>2</sup>-DIFENILHIDRACINA-1,2-BIS(CARBOTIOAMIDA) Y LA  
1-(NAFTALEN-1-IL)-3-FENILTIOUREA COMO LIGANDOS

APROBADO POR:

---

Daniel Loroño Ph.D.  
Asesor

---

Juan Anacona Ph.D.

---

Gustavo Liendo Sc.D.

## ÍNDICE

DEDICATORIA .....	i
AGRADECIMIENTO .....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABLAS .....	v
LISTA DE ABREVIATURAS.....	vi
ENUMERACIÓN DE COMPUESTOS .....	vii
RESUMEN .....	viiviii
INTRODUCCIÓN .....	1
METODOLOGÍA .....	19
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	25
CONCLUSIONES .....	49
BIBLIOGRAFÍA .....	50
HOJA DE METADATOS .....	<b>¡Error! Marcador no definido.5</b>

## **DEDICATORIA**

A toda mi familia por su amor, enseñanzas y valores que inculcaron en mí. Gracias por brindarme su dedicación, paciencia, confianza y apoyo en absolutamente todo y por haberme dado lo que soy como persona, mis principios, mi perseverancia y mi empeño, todo ello sin pedir nunca nada a cambio.

Muy en especial a Giomarys Estanga, por ser el amor de vida, estar conmigo tanto tiempo y seguir siendo el faro que ilumina cada día.

## **AGRADECIMIENTO**

Me gustaría agradecer sinceramente a mi tutor de tesis, Dr. Daniel Loroño, por su esfuerzo y dedicación. A su manera, ha sido capaz de ganarse mi lealtad y admiración. También me gustaría agradecer al Dr. Juan Anacona por los consejos recibidos que de una manera u otra forma aportaron a mi formación.

A mis amigas, Edihcel Hidalgo y Gabriela Salazar, le estaré eternamente agradecido, en momentos difíciles su visión, motivación y optimismo me han ayudado a seguir adelante.

A la Lcda. Norys Rodríguez y al TSU Carlos Álvarez, pertenecientes al Instituto Universitario Tecnológico Cumaná (IUTC), por la ayuda brindada en los análisis de este trabajo de grado.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) y muy en especial al Dr. Alexander Briceño, por la ayuda brindada a la hora de caracterizar los compuestos.

## LISTA DE FIGURAS

Tabla 1. Principales bandas de IR del ligando <b>1</b> y los complejos sintetizados ( $\text{cm}^{-1}$ ). ....	31
Tabla 2. Resumen de los espectros UV-Visible para el ligando <b>1</b> y los complejos sintetizados a partir de este (nm). .....	33
Tabla 3. Medida de susceptibilidad magnética de los complejos sintetizados a partir de <b>1</b> . .....	34
Tabla 4. Momento magnético (MB) de los complejos sintetizados a partir de <b>1</b> . .....	36
Tabla 5. Principales bandas de IR del ligando <b>6</b> y los complejos sintetizados ( $\text{cm}^{-1}$ ). ....	44
Tabla 6. Resumen de los espectros UV-Visible para el ligando <b>6</b> y los complejos sintetizados a partir de este (nm). .....	46
Tabla 7. Medida de susceptibilidad magnética de los complejos sintetizados a partir de <b>6</b> . .....	46
Tabla 8. Momento magnético (MB) de los complejos sintetizados a partir de <b>6</b> . .....	47

## LISTA DE TABLAS

Figura 1. Modelo del mecanismo de la polimerización en la catálisis Ziegler-Natta propuesto por Resconi <i>et al.</i> (1990).....	2
Figura 2. Modelo del mecanismo de la polimerización en la catálisis Ziegler-Natta propuesto por Cossee y Arlman (1964).....	3
Figura 3. Esquema para la síntesis de isotiocyanatos a partir de aminas con tiofosgeno propuesto por Smith y Cristol (1970).....	4
Figura 4. Esquema para la síntesis de isotiocyanatos a partir del tratamiento de aminas con disulfuro de carbono y trietilamina propuesto por Wong y Dolman (2007).....	4
Figura 5. Mecanismo de reacción para la síntesis de tioureas a partir de isotiocianato y aminas primarias propuesto por Mazagová <i>et al.</i> (1994).....	5
Figura 6. Equilibrio tautomerico de la tiourea.....	5
Figura 7. Fórmula estructural de una tioamida.....	6
Figura 8. Ejemplo de tioureas lineales y heterocíclicas.....	6
Figura 9. Esquema para la obtención de pirimidina a partir de la tiourea y un compuesto $\beta$ -dicarbonil propuesto por Foster y Snyder (1963).....	7
Figura 10. Esquema para la síntesis de tiosemicarbazidas-N-tiofosforilato a partir de la fenilhidrazina y etilhidrazina con $(iPrO)_2P(S)NCS$ , propuesto por Safin <i>et al.</i> (2009).....	8
Figura 11. Esquema de las rutas sintéticas para la obtención de tioureas.....	9
Figura 12. Ejemplos de complejos de Au(I) y Pt(II) respectivamente, que contienen tioureas como agentes quelantes.....	9
Figura 13. Complejos de Zn(II) obtenidos empleando como ligandos: a) la $N,N'$ -diisopropiltiourea y b) la $N,N'$ -diclohexiltiourea.....	10
Figura 14. Esquema de la ruta sintética para la obtención de complejos de Re con una serie de ligandos del tipo tiol-amida-tiourea.....	11
Figura 15. Fórmula estructural del complejo de Mn generado a partir de $Mn(CO)_5Br$ con $N,N$ -dimetil- $N'$ -trimetilestañiltiourea obtenido por Abel y Dunster (1973).....	12
Figura 16. Vista del catión en los complejos de Cu en los complejos: a) $[Cu_4(tu)_6](SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ , b) $[Cu_4(tu)_7](SO_4)_2$ y c) $[\{Cu_2(tu)_5\}SO_4]_n$ .....	13
Figura 17. Vista del catión en los complejos de Ag en los complejos: a) $[Ag(dmtu)_2]_n^{2+}$ y b) $[Ag_2(dmtu)_6](ClO_4)_2$ .....	14
Figura 18. Ejemplos de complejos de Au obtenido por: a) Piro <i>et al.</i> (2002) y b) Friedrichs (1999).....	14
Figura 19. Complejos de Ru generados a partir de $(\mu_2-H)-(Ru_3(CO)_9(\mu_3,\eta^2-RNCSCRH))$ con difeniltiourea y $PPh_3$ .....	16
Figura 20. Diagrama para la síntesis de complejos de Ru a partir de $[(\eta^6-cym)RuCl_2]_2$ , y ejemplos de estos obtenidos por Alagöz y Brauer (2009).....	17
Figura 21. Esquema para la obtención de derivados de las tioureas a partir de aminoácidos propuesto por Kabbanil y Ramadhanhan (2005).....	18
Figura 22. Reacción para la síntesis del ligando $N^1,N^2$ -difenilhidracina-1,2-bis(carbotioamida).....	25

Figura 23. Espectro de RMN $^1\text{H}$ en DMSO- $d_6$ de <b>1</b> .	27
Figura 24. Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ en DMSO- $d_6$ de <b>1</b> .	27
Figura 25. Espectro de RMN $^1\text{H}$ en DMSO- $d_6$ de <b>2</b> .	28
Figura 26. Espectro de IR en KBr de <b>1</b> .	30
Figura 27. Espectro UV-Visible en dioxano de <b>1</b> .	32
Figura 28. Estructura propuesta del complejo de Co con el ligando <b>1</b> .	37
Figura 29. Estructura propuesta para complejos sintetizados con el ligando <b>1</b> . M = zinc (II) y manganeso (II).	37
Figura 30. Estructura propuesta del complejo de Ni con el ligando <b>1</b> .	38
Figura 31. Síntesis del ligando 1-(naftalen-1-il)-3-feniltiourea.	38
Figura 32. Espectro de RMN $^1\text{H}$ en DMSO- $d_6$ de <b>6</b> .	40
Figura 33. Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ en DMSO- $d_6$ de <b>6</b> .	41
Figura 34. Espectro de RMN $^1\text{H}$ en DMSO- $d_6$ de <b>7</b> .	42
Figura 35. Espectro de IR en KBr de <b>6</b> .	43
Figura 36. Espectro UV-Visible en dioxano de <b>6</b> .	45
Figura 37. Estructura propuesta del complejo de Co con el ligando <b>6</b> .	48
Figura 38. Estructura propuesta para complejos sintetizados con el ligando <b>6</b> . M = zinc (II), níquel (II) y manganeso (II).	48

## LISTA DE ABREVIATURAS

TsCl:	Cloruro de tosilo
tu:	Tiourea
dmtu:	Dimetltiourea
<i>i</i> Pr:	Isopropil
cym:	p-cymeno
Ph:	Fenil
Np:	Naftil
THF:	Tetrahidorfurano
<sup>n</sup> BuLi:	Butil litio
TMS:	Tetrametilsilano
RMN	Resonancia magnética nuclear
DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> :	Dimetilsulfoxido deuterado
δ:	Desplazamiento químico
t:	Triplete (RMN)
d:	Doblete (RMN)
s:	Singlete (RMN)
IR:	Infrarrojo
v:	Vibración de tensión
γ:	Flexión simétrica fuera del plano
ω:	Flexión asimétrica fuera del plano
δ:	Flexión simétrica en el plano
m:	Media (IR)
d:	Débil (IR)
f:	Fuerte (IR)
M-L:	Metal-Ligando
X <sub>g</sub> :	Susceptibilidad específica por gramo
M:	Masa molar
X <sub>M</sub> '	Susceptibilidad molar corregida
μ <sub>eff</sub> :	Momento magnético
MB:	Magnetones Bohr

## ENUMERACIÓN DE COMPUESTOS

Número	Compuesto
1	[PhN(H)C(S)N(H)N(H)C(S)N(H)Ph]; (Ph = fenil)
2	[Zn(PhN(H)C(S)N(H)NC(S)N(H)Ph) <sub>2</sub> ]; (Ph = fenil)
3	[Co(PhN(H)C(S)NN(H)C(S)N(H)Ph) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]; (Ph = fenil)
4	[Ni(PhN(H)C(S)NN(H)C(S)N(H)Ph) <sub>2</sub> ]; (Ph = fenil)
5	[Mn(PhN(H)C(S)NN(H)C(S)N(H)Ph) <sub>2</sub> ]; (Ph = fenil)
6	[NpN(H)C(S)N(H)Ph]; (Np = naftil, Ph = fenil)
7	[Zn(NpN(H)C(S)NPh) <sub>2</sub> ]; (Np = naftil, Ph = fenil)
8	[Co(NpN(H)C(S)NPh) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]; (Np = naftil, Ph = fenil)
9	[Ni(NpN(H)C(S)NPh) <sub>2</sub> ]; (Np = naftil, Ph = fenil)
10	[Mn(NpN(H)C(S)NPh) <sub>2</sub> ]; (Np = naftil, Ph = fenil)

## RESUMEN

Se estudió la síntesis de una serie de complejos monoméricos de Zn, Mn, Co y Ni empleando como ligando derivados de tioureas, la  $N^1, N^2$ -difenilhidracina-1,2-bis(carbotioamida) y 1-(naftalen-1-il)-3-feniltiourea, las cuales fueron obtenidas a través de una reacción de condensación entre el fenilisotiocinato con la hidracina y la naftilamina. La síntesis de los complejos se realizó con una estequiometría 1:2 metal-ligando, empleándose diferentes agentes reductores para la desprotonación del ligando. Los complejos obtenidos fueron caracterizados mediante medidas de susceptibilidad magnética, espectroscopia IR, espectroscopia UV-Visible y RMN  $^1\text{H}$  (sólo Zn). Los resultados sugieren una geometría octaédrica para los complejos de Co y tetraédrica para Zn y Mn, mientras que para Ni una geometría plano cuadrada con el ligando  $[\text{PhN}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{Ph}]$  y tetraédrica con el ligando  $[\text{NpN}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{Ph}]$ , con una posible coordinación del tipo  $(k^2N, S)$ . El número de electrones desapareados obtenido de los momentos magnéticos de los complejos apunta a un sistema de spin alto para cada uno de ellos.

## INTRODUCCIÓN

La química abarca todos los aspectos relacionados con el comportamiento de los átomos y moléculas, desde las moléculas que permiten el desarrollo de la vida como el ácido desoxirribonucleico (ADN) hasta los elementos que se encuentran en el Universo. Sin embargo, más allá de investigar a nivel molecular, la química permite sintetizar nuevas formas de la materia.

En el campo de la química, los metales estuvieron mucho tiempo excluidos, y solo eran empleados en el área metalúrgica, sin considerar que estos constituyen más de la mitad de los elementos de la tabla periódica y que su función es primordial en nuestra existencia, dado que juegan un papel fundamental en la química biológica y medioambiental.

Para entender como los iones metálicos influyen en su entorno y como éste influye en sus propiedades, es necesaria la comprensión de la química de coordinación, un campo de estudio que encuentra sus raíces en las investigaciones de químicos como Werner, quien, a finales del siglo diecinueve se dedicó a explorar el color intenso de los complejos de cobalto. Desde ese modesto comienzo, se ha llegado ahora a una edad donde la química de complejos tiene numerosas aplicaciones tanto teóricas como prácticas, sirviendo para explicar cosas tan vistosas como el color de las piedras preciosas hasta la base teórica que sustenta la mayoría de las reacciones enzimáticas que permiten la existencia de la vida.

Los compuestos de coordinación desempeñan un papel esencial en la industria química y en la vida misma. El premio Nobel de química, correspondiente a 1963, fue adjudicado conjuntamente a Ziegler y a Natta por sus investigaciones en el desarrollo del proceso de polimerización del etileno a bajas presiones, empleando como catalizador un compuesto de coordinación. El catalizador Ziegler-Natta para esta polimerización son complejos de los metales aluminio y titanio. Como consecuencia directa hoy en día existen miles de

artículos de polietileno que son de uso común. Se cree que estos catalizadores actúan coordinándose con las moléculas del alqueno de una manera parecida a cómo funcionan los catalizadores de hidrogenación frente a las olefinas, pero el mecanismo por el que transcurre este tipo de polimerización no está muy claro todavía, sin embargo se han propuesto muchos mecanismos posibles para este tipo de reacción, de los cuales los más aceptados son los mecanismos bimetalico y monometálico. El mecanismo bimetalico fue propuesto por Resconi *et al.* (1990), en este mecanismo inicialmente el monómero se compleja con el catalizador para luego insertarse en el enlace polarizado Ti-C del extremo de la cadena que se propaga, en la Figura 1 se muestra el modelo de éste mecanismo. El mecanismo monometálico fue propuesto por Cossee y Arlman (1964), en él se forman los centros activos en la primera etapa para luego coordinarse con el monómero a través del orbital vacío del titanio, insertándose posteriormente el resto de la cadena, en la Figura 2 se presenta el modelo para este mecanismo.

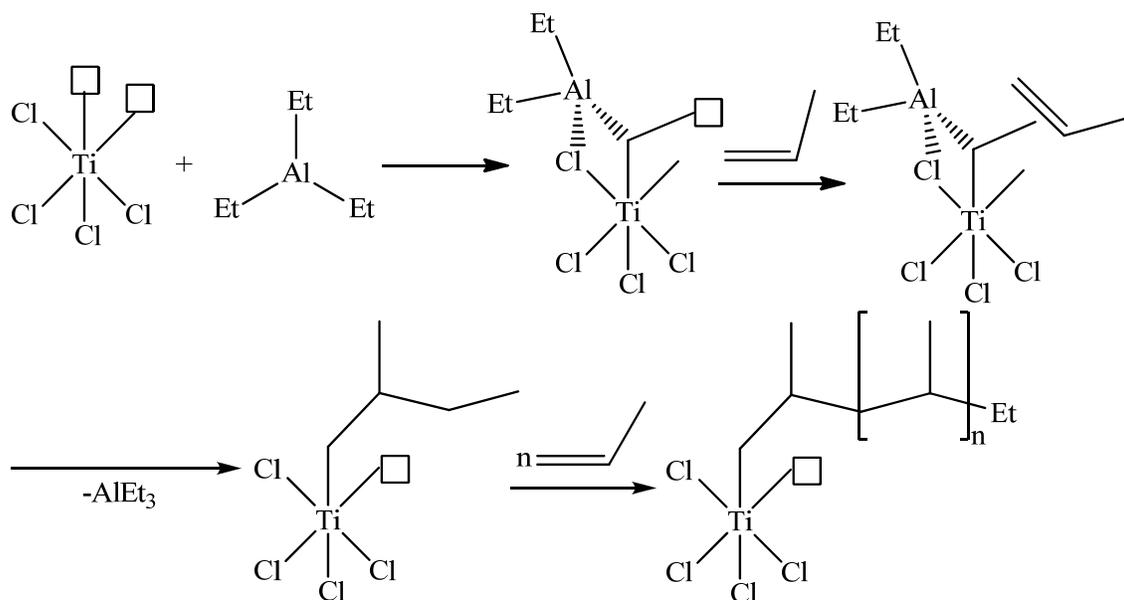


Figura 1. Modelo del mecanismo de la polimerización en la catálisis Ziegler-Natta propuesto por Resconi *et al.* (1990).

Los complejos son compuestos de coordinación constituidos por un catión metálico, llamado átomo central, rodeado por moléculas o iones que poseen pares de electrones no

compartidos, que se conocen como ligandos. Entre los complejos de mayor importancia, se encuentra la hemoglobina y la clorofila. La hemoglobina transporta el oxígeno que es indispensable para respirar, mientras que las plantas necesitan clorofila para desarrollar su ciclo fotosintético. Tanto la hemoglobina como la clorofila son compuestos de coordinación, el primero de Fe y el último de Mg (Butler y Grosser, 1995).

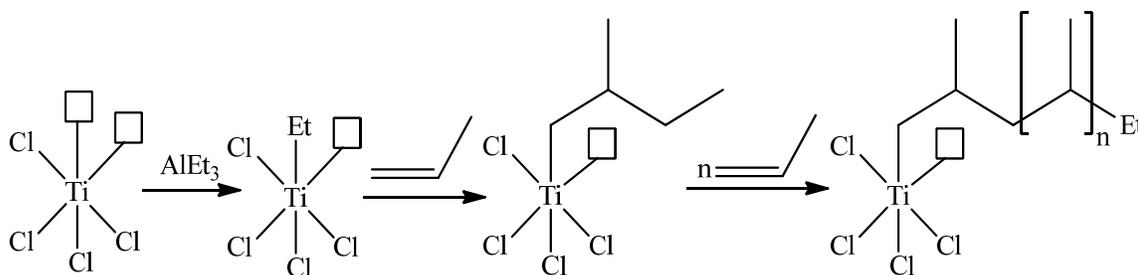


Figura 2. Modelo del mecanismo de la polimerización en la catálisis Ziegler-Natta propuesto por Cossee y Arlman (1964).

Los elementos de transición son útiles como agentes reductores y oxidantes, poseen propiedades catalíticas y se han empleado en síntesis orgánicas, sin embargo, una de las características más notables de estos elementos es la capacidad de formar complejos con una gran variedad de ligandos orgánicos. Entre los ligandos de interés para la química de coordinación se encuentran las tioamidas, las tioureas y los isotiocianatos, los cuales son compuestos orgánicos que poseen elementos ricos en densidad electrónica como azufre y nitrógeno.

En la química orgánica sintética, los isotiocianatos son una clase importante de moléculas que se encuentran con frecuencia en muchos productos naturales y son intermediarios claves en la preparación de compuestos orgánicos que contienen azufre y nitrógeno, especialmente heterociclos. Los isotiocianatos pueden ser preparados por el tratamiento de aminas con tiofosgeno, sin embargo, al ser el tiofosgeno altamente tóxico su manejo presenta dificultades, en la Figura 3 se muestra la síntesis de isotiocianato a partir del tratamiento de aminas con tiofosgeno (Smith y Cristol, 1970).

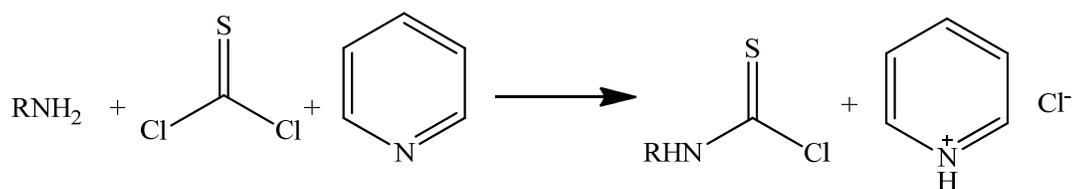


Figura 3. Esquema para la síntesis de isotiocyanatos a partir de aminas con tiofosgeno propuesto por Smith y Cristol (1970).

Otra ruta para la obtención de isotiocyanatos, consiste en la reacción de aminas con reactivos de transferencia de tiocarbonilo, esta reacción se basa en la descomposición de sales de ácido ditiocarbamato promovida por diversos reactivos, Wong y Dolman (2007) lograron sintetizar isotiocyanatos de aminas de alquilo y arilo a partir de la descomposición en cloruro de tosilo de una sal de ditiocarbamato, generada *in situ* por el tratamiento de aminas con disulfuro de carbono y trietilamina (Figura 4).

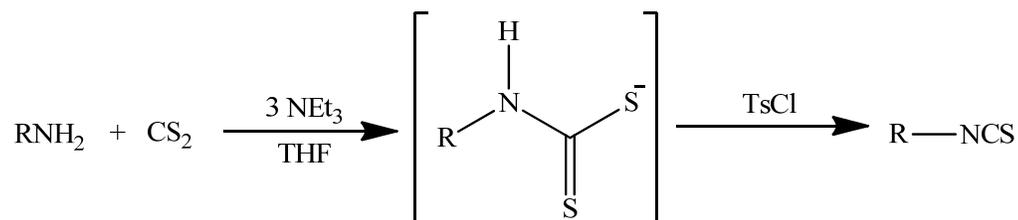


Figura 4. Esquema para la síntesis de isotiocyanatos a partir del tratamiento de aminas con disulfuro de carbono y trietilamina propuesto por Wong y Dolman (2007).

Los isotiocyanatos pueden reaccionar con aminas primarias y secundarias, para formar tioureas, esta reacción en muchos casos es valiosa para caracterizar aminas solubles en agua y de bajo peso molecular. El mecanismo de esta reacción fue estudiado por Mazagová *et al.* (1994), a partir de la cinética de reacción del 9-isotiocinatoacridina con aminas aromáticas y alifáticas (Figura 5), por lo que ahora esta reacción no solo permite la identificación de aminas, sino también la síntesis de una nueva variedad de tioureas con un sin fin de aplicaciones.

La tiourea es la estructura más simple de la familia de compuestos que contienen un grupo tioamida, también llamada tiocarbamida, es la diamida del ácido tiocarbónico, similar a la urea pero contiene azufre en lugar de oxígeno. La tiourea se presenta en solución como la mezcla de dos tautómeros, la tiourea y la isotiourea (Figura 6), por lo tanto, proporciona tres grupos funcionales (amino, imino, y tiol).

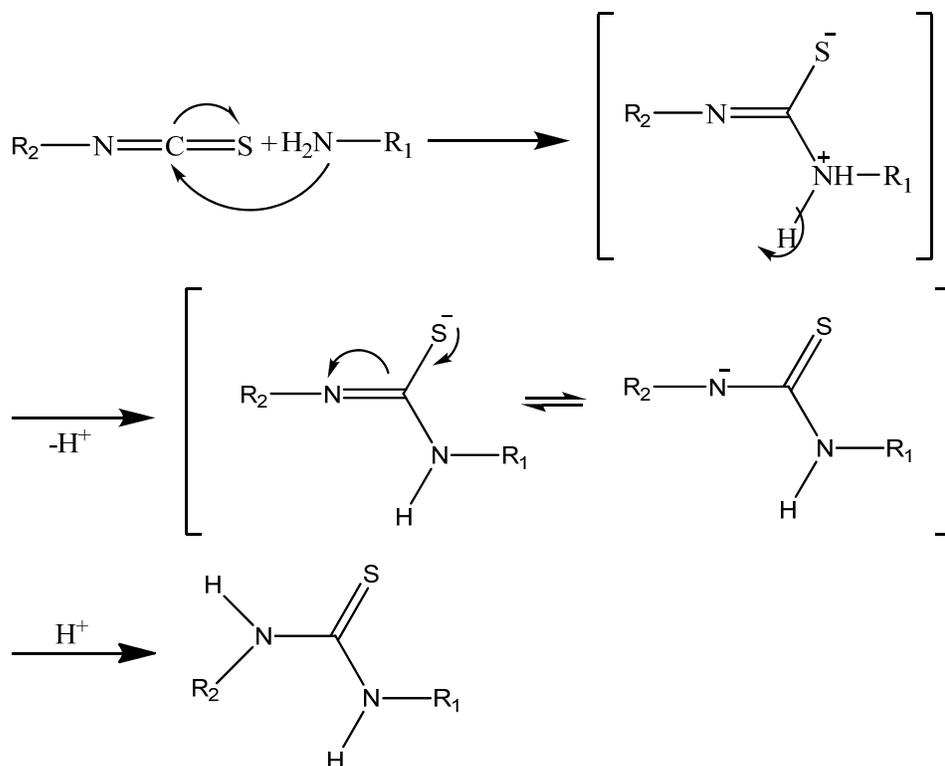


Figura 5. Mecanismo de reacción para la síntesis de tioureas a partir de isotiocianato y aminas primarias propuesto por Mazagová *et al.* (1994).

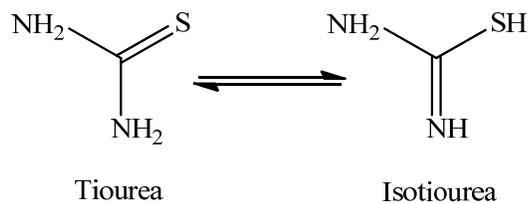


Figura 6. Equilibrio tautomerico de la tiourea.

Las tioureas pueden convertirse en tioamidas, sustituyendo uno de los grupos amino por una cadena carbonada. En la Figura 7, se representa la fórmula estructural general de una tioamida, donde el grupo amino N-R<sub>1</sub>R<sub>2</sub> origina una amplia y variada familia de ligandos generalmente neutros, por lo que forman complejos catiónicos del tipo [M(SCNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)<sub>z</sub>]<sup>n+</sup> o neutros del tipo [M(SCNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)<sub>z</sub>Y<sub>n</sub>], en función de si el anión Y permanece libre o forma parte de la esfera de coordinación.

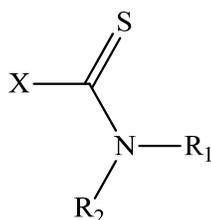


Figura 7. Fórmula estructural general de una tioamida.

De acuerdo a la Figura 7, cuando X es una cadena alquímica o arílica independiente del grupo amina de la molécula, el compuesto es una tioamida alquímica o arílica. Mientras que, si X es un segundo grupo amino, se trata de una tiourea. Las tioureas pueden ser lineales, N-sustituidas y por tanto con diferentes grados de impedimento estérico, o bien heterocíclicas, en este caso saturadas, total o parcialmente, o aromáticas (Figura 8).

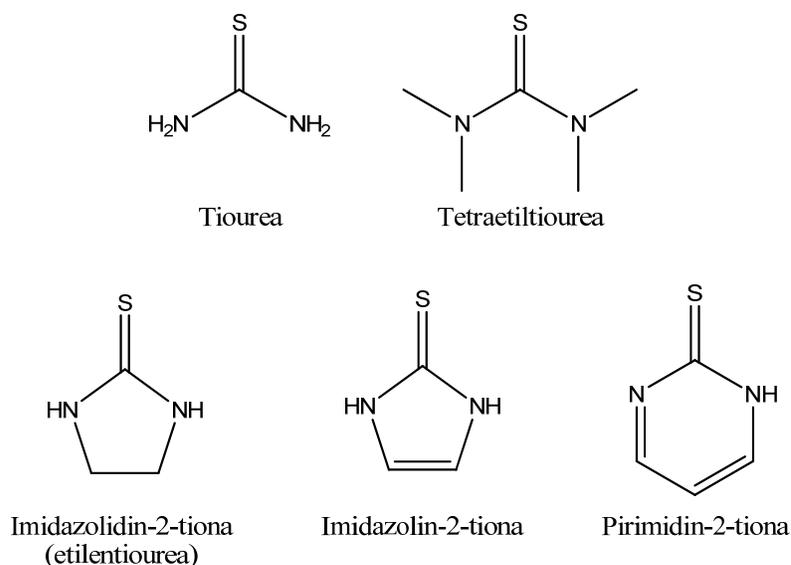


Figura 8. Ejemplo de tioureas lineales y heterocíclicas.

Las tioureas son de importancia en la química medicinal debido a su actividad biológica contra las bacterias e infecciones microbianas, como fungicidas, herbicidas y rodenticidas, además son de gran valor para la síntesis de heterociclos (Safin *et al.*, 2009). Como precursor de heterociclos, las tioureas se utilizan como bloques de construcción para la obtención de derivados de pirimidina. Así, las tioureas condensan con compuestos del tipo  $\beta$ -dicarbonil. El grupo amino en la tiourea inicialmente se condensa con un carbonilo, seguida de ciclación y tautomerización (Foster y Snyder, 1963). En la Figura 9, se muestra el esquema para la obtención de derivados de pirimidina.

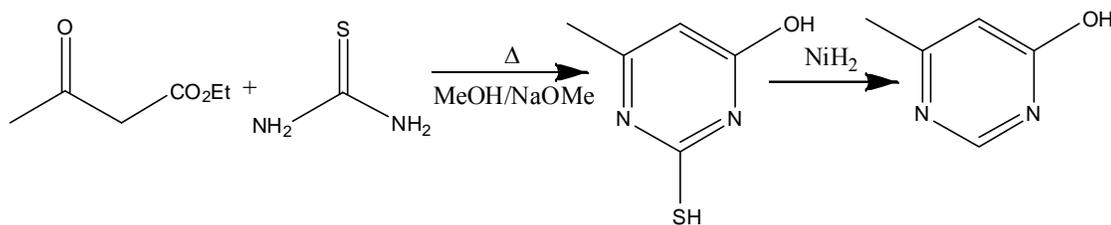


Figura 9. Esquema para la obtención de pirimidina generado a partir de la tiourea y un compuesto  $\beta$ -dicarbonil propuesto por Foster y Snyder (1963).

Estos compuestos producen una gran variedad de complejos con diferentes cationes metálicos, también funcionan como agentes de extracción y transporte de diferentes cationes, aniones y moléculas orgánicas (Sokolov, 2006 y Varga, 2008). Como ligando en complejos de metales, se utilizan como precursores de nanocristales y semiconductores (Revaprasadu *et al.*, 2009). Las tioureas son compuestos muy atractivos entre compuestos donantes del tipo NS por el gran número de propiedades biológicas útiles, en particular, su actividad antitumoral. Estudios realizados por Safin *et al.* (2009) demostraron que las tiosemicarbazida  $\text{PhNHNHC(S)NHP(S)(iPrO)}_2$  (Figura 10a) y  $\text{Et(NH}_2\text{)C(S)NHP(S)(iPrO)}_2$  (Figura 10b) han mostrado actividad frente los carcinosarcoma por lo que son potenciales agentes antitumorales, en el Figura 10 se muestra el esquema de síntesis de estas tiosemicarbazidas N-tiofosforilato.

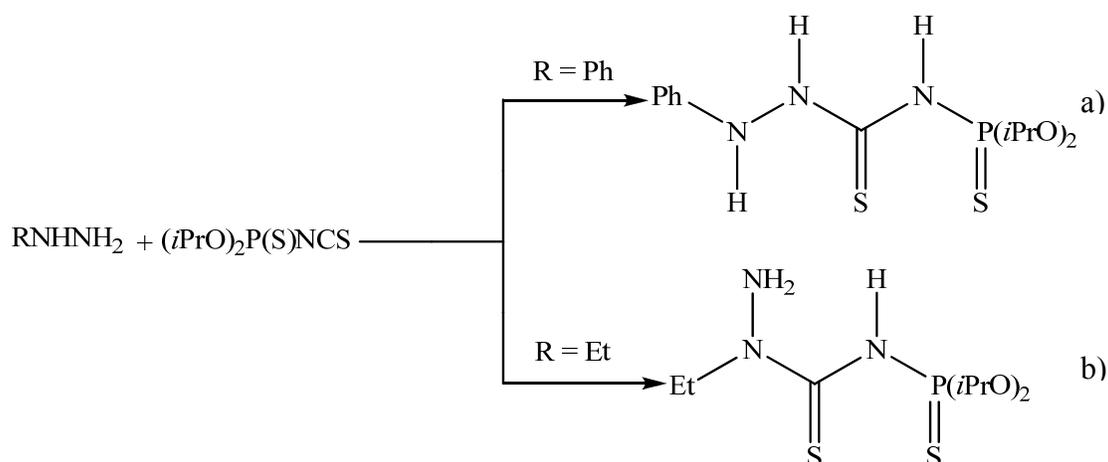


Figura 10. Esquema para la síntesis de tiosemicarbazidas-N-tiofosforilato a partir de la fenilhidrazina y etilhidrazina con  $(i\text{PrO})_2\text{P(S)NCS}$ , propuesto por Safin *et al.* (2009).

En una aplicación más general, la tiourea y sus derivados son productos intermedios versátiles para la síntesis de resinas termoestables, dióxido de tiourea, colorantes, materiales ignífugos, los aceleradores de vulcanización, agentes de protección vegetal, pesticidas, resinas, agentes peptizantes, fungicidas, productos químicos de limpieza, inhibidores de la corrosión y drogas tiazol como antiséptico y estupefacientes (Klages, 1968).

La tiourea se puede preparar por calentamiento del tiocianato de amonio, o por la adición de sulfuro de hidrógeno a la cianamida. La reacción de isotiocianatos con aminas primarias o secundarias es un método común de preparar tioureas (Sridevi, 1989 y McKay, 1959), pero con este método el compuesto sufre de reacciones secundarias tales como la formación de uretano (en medio alcohólico, donde la reacción es a menudo llevada a cabo) o el intercambio entre la amina y el isotiocianato (Zetsche y Fredrich, 1940). En la Figura 11, se muestra esquemáticamente, las diferentes vías y distintos reactivos con los que se pueden sintetizar tioureas.

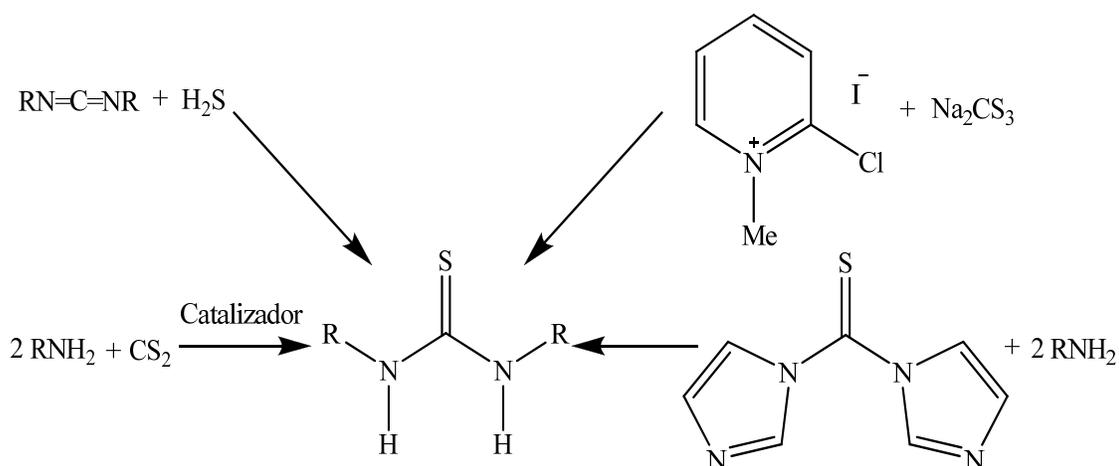


Figura 11. Esquema de las rutas sintéticas para la obtención de tioureas.

Las tioureas que contienen el grupo  $\text{NHC}(\text{S})$  son ligandos versátiles, que pueden desprotonar para coordinar un metal, y formar una interacción a través de los átomos de N y S (Katritzky *et al.*, 2004). Henderson *et al.* (2001-2003 y 2006) han informado la síntesis y caracterización de estructuras de varios complejos de metales de transición como oro (I), platino (II), rodio (III) y rutenio (II), que contiene quelantes derivados de las tioureas incluyendo  $\text{PhNHC}(\text{S})\text{NHPH}$ ,  $\text{MeNHC}(\text{S})(\text{S})\text{NHCN}$  y  $\text{Ph}_2\text{NNHC}(\text{S})\text{NHPh}$ . En la Figura 12 se ejemplifican algunos compuestos de coordinación donde las tiourea actúa como agente quelantes.

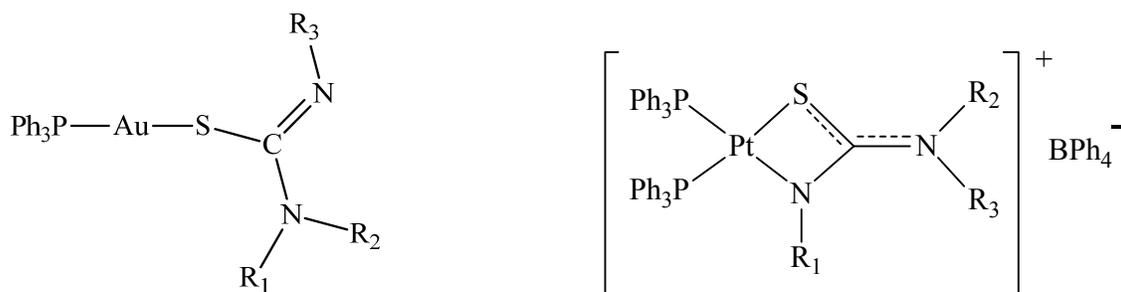


Figura 12. Ejemplos de complejos de Au(I) y Pt(II) respectivamente, que contienen tioureas como agentes quelantes.

Otros derivados de tioureas empleados como agentes quelantes han sido la *N,N'*-diisopropiltiourea y la *N,N'*-diciclohexiltiourea (Moloto *et al.*, 2009), para la formación de complejos con Zn (Figura 13). Estos complejos han demostrado ser eficaces como precursores para la preparación de nanopartículas de ZnS, las cuales poseen muchas aplicaciones, tales como recubrimiento óptico, modulares electro-ópticos, fotoconductores, sensores y transductores (Khanpour *et al.*, 2010).

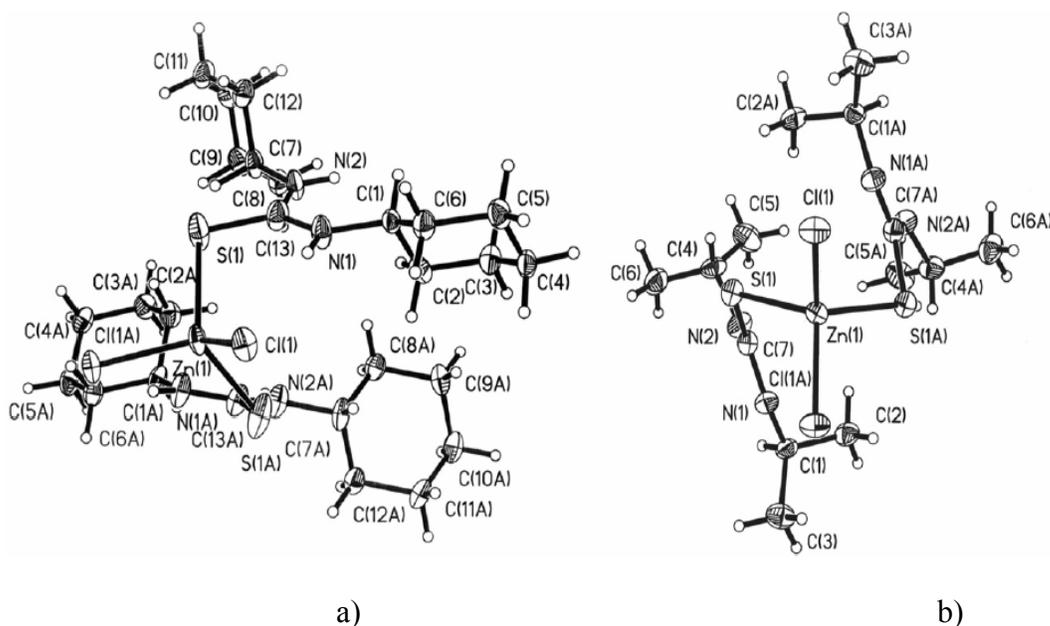


Figura 13. Complejos de Zn(II) obtenidos empleando como ligandos:  
a) la *N,N'*-diisopropiltiourea y b) la *N,N'*-diciclohexiltiourea.

La tiourea y sus derivados son ligandos comunes en la química de metales de transición, incluyendo la química de Tc y Re. Se han preparado complejos de Tc y Re, empleando sales del tipo  $[M^{VII}O_4]^-$  y tiourea como agente reductor y ligando, en estos complejos el ligando actúa de forma monodentada coordinando a través del azufre con una hibridación  $sp^2$ . Lipowska y Hansen (1996), prepararon complejos de  $Re^V O$  con una serie de tiol-amida-tiourea. Los ligandos fueron preparados a través de la reacción directa de la *N*-(2-aminoetil)-2-((trifenilmetilo)tio) acetamida con diferentes isotiocianatos, seguido de una protonación con ácido trifluoroacético y trietilsilano (Figura 14). Para los complejos se emplearon sales de  $ReOCl_3(Me_2S)(OPPh_3)$  y

ReO<sub>2</sub>I(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, obteniéndose complejos neutros con una geometría piramidal de base cuadrada en su átomo metálico central.

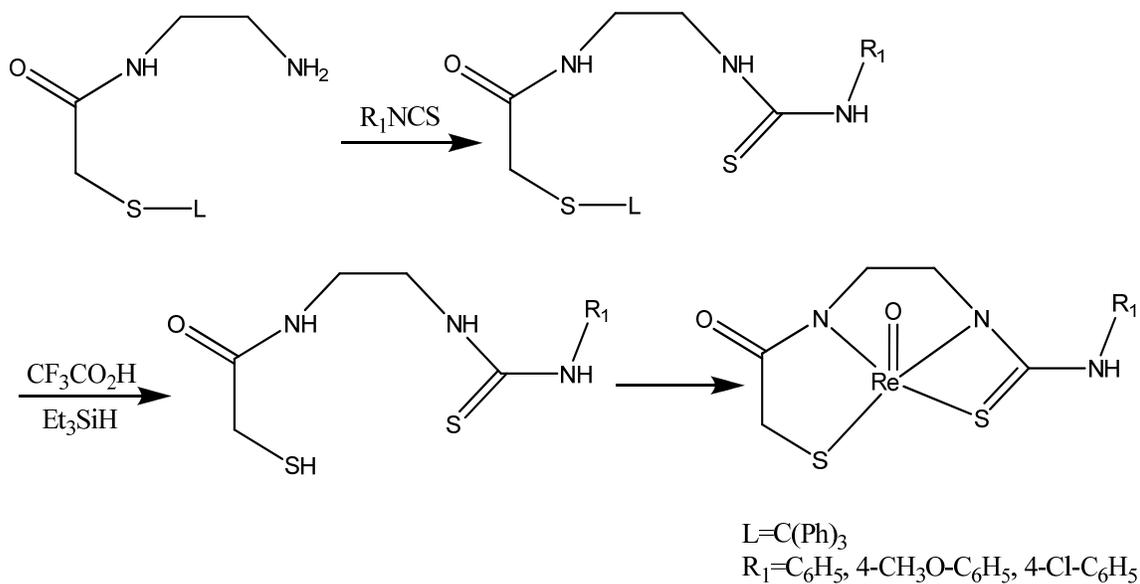


Figura 14. Esquema de la ruta sintética para la obtención de complejos de Re con una serie de ligandos del tipo tiol-amida-tiourea.

En algunas publicaciones hacen referencia a las reacciones de tioureas con carbonilos metálicos. El tratamiento de la tiourea con el cloruro de pentacarbonilo manganeso o renio, *o*-fenantrolinamolibdeno tetracarbonilo y tricarbonilo cicloheptatrienmolibdeno, ha sido investigado recientemente. Abel y Dunster (1973), estudiaron la reacción del bromuro de pentacarbonilo manganeso con *N,N*-dimetil-*N'*-trimetilestañiltiourea, con la cual pudieron obtener un complejo binuclear carbonilo de manganeso (Figura 15). Mientras que Alper y Chan (1974), han estudiado la reacción del Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> con diferentes tioureas y tioamidas que poseen el grupo –NH, obteniendo complejos de hierro di, tri y tetracarbonilo.

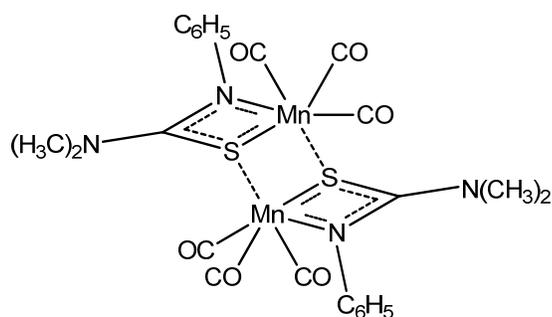


Figura 15. Fórmula estructural del complejo de Mn generado a partir de  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$  con *N,N*-dimetil-*N'*-trimetilestañiltiourea obtenido por Abel y Dunster (1973).

La tiourea y sus derivados forman una variedad de complejos de diferentes simetrías con iones de metales diversos. En los complejos de Ni(II), por ejemplo, el átomo central puede asumir una geometría tetraédrica, octaédrica o plano cuadrado, con diferentes grados de distorsión en algunos casos. Los complejos de Pd(II) y Pt(II) muestran, básicamente que son tetracoordinados, con una fuerte tendencia a ser pentacoordinados. Mientras que en los complejos de Co(II) con tioureas como agente quelantes, el átomo central muestran una marcada tendencia a formar complejos tetraédricos de la fórmula general  $\text{CoL}_2\text{X}_2$ , donde si X es nitrato o acetato, la geometría pasa a ser octaédrica, ya que X actúa como un ligando bidentado (Irving *et al.*, 1993).

Se han estudiado complejos de Cu donde se emplea la tiourea como ligando, siendo de gran importancia la variación en la estequiometría de la reacción. Empleando una relación 2:3 metal-ligando (Goodgame *et al.*, 1978), se ha obtenido complejos donde cada metal tiene una geometría plano trigonal y donde los átomos de azufre forman un octaedro (Figura 16a), mientras que empleando una relación 4:7 metal-ligando (Bott *et al.*, 1998), el tipo de estructural es un adamantino, donde uno de los átomos metálicos posee una geometría tetraédrica gracias a la coordinación adicional de un ligando de tipo terminal (Figura 16b). Se han reportado algunos complejos de Cu con una relación 2:5 metal-ligando, donde uno de los ligandos actúa como puente entre dos centros metálicos, un ejemplo de estos compuestos es una estructura polimérica reportada por Ferrari y

Gaspari (1976), donde los átomos metálicos tienen una geometría tetraédrica (Figura 16c).

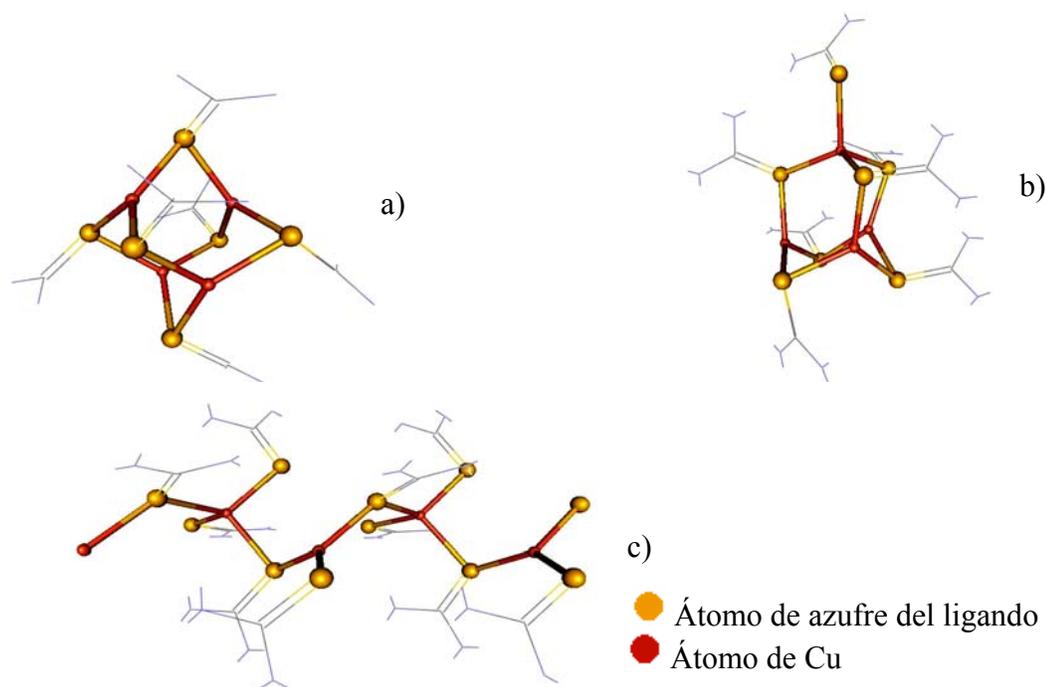


Figura 16. Vista del catión en los complejos de Cu en los complejos: a)  $[\text{Cu}_4(\text{tu})_6](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , b)  $[\text{Cu}_4(\text{tu})_7](\text{SO}_4)_2$  y c)  $[\{\text{Cu}_2(\text{tu})_5\}\text{SO}_4]_n$ .

Similar a los complejos de Cu, se han estudiados complejos de Ag con tioureas como ligandos variando la estequiometría de la reacción, empleando una relación 1:2 metal-ligando, se han obtenido complejos con estructuras monoméricas y poliméricas, donde la geometría del catión metálico es lineal en las estructuras monoméricas, mientras que para las estructuras poliméricas es mayormente tetraédrica. En la Figura 17a, se muestra un ejemplo de una estructura polimérica reportada, en esta estructura los centros metálicos tenían una geometría de coordinación tetraédrica y dos moléculas del ligando actuaban como puente entre los centros metálicos. Empleando una estequiometría 1:3, se han obtenido complejos de Ag diméricos, donde dos moléculas del ligando actúan como puente entre los átomos metálicos, mientras que las otras cuatro moléculas del ligando son terminales, en estos complejos la geometría de coordinación del metal es tetraédrica y el complejo es catiónico (Figura 17b) (Pakawatchai *et al.*, 1996).

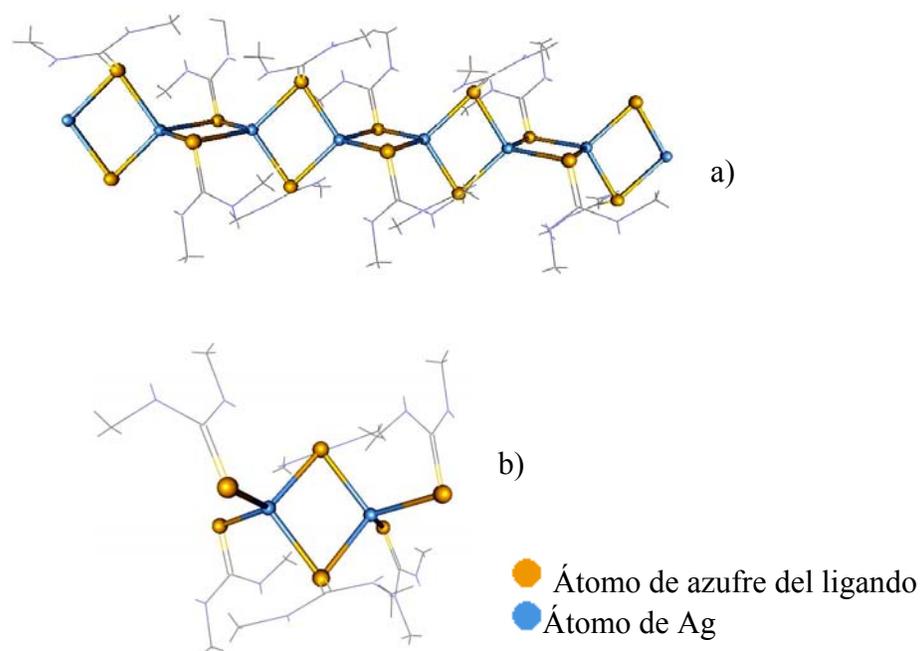


Figura 17. Vista del catión en los complejos de Ag en los complejos: a)  $[Ag(dmtu)_2]_n^{2+}$  y b)  $[Ag_2(dmtu)_6](ClO_4)_2$ .

En comparación a los complejos de Cu y Ag, se ha reportado una menor cantidad de complejos de Au con tioureas, sin embargo en algunas publicaciones se presenta una marcada tendencia del Au(I) a la formación de complejos lineales cuando la estequiometría de la reacción es 1:2, siendo en la mayoría de estos complejos catiónicos. En la figura 18 se muestran los complejos obtenidos por Piro *et al.* (2002) y Friedrichs (1999).

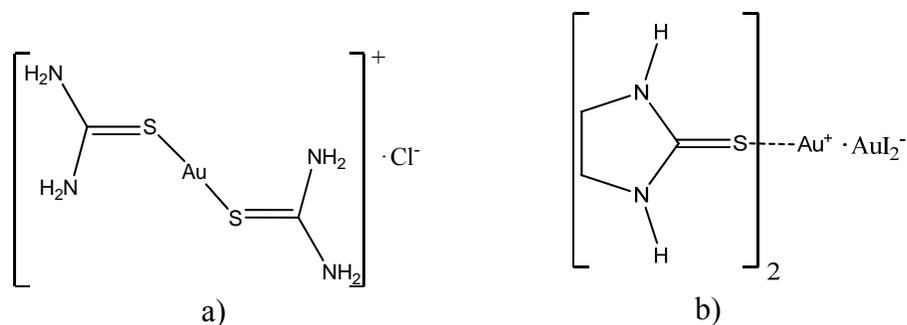


Figura 18. Ejemplos de complejos de Au obtenido por: a) Piro *et al.* (2002) y b) Friedrichs (1999).

En los complejos metálicos mononucleares, las tioureas han mostrado una gran efectividad como ligandos a través de la coordinación por el átomo de azufre. Sin embargo, en las reacciones que involucran complejos metálicos polinucleares la coordinación por el átomo de azufre es generalmente acompañada de un reordenamiento y ruptura de enlaces para formar los conocidos cúmulos, en la bibliografía se encuentran algunos ejemplos de este tipo de compuestos (Boroni, 1993 y Bodensieck, 1993).

Hoferkamp y Rheinwald (1996) han estudiado las reacciones de tioureas  $SC(NR^1R^2)$  con complejos trinucleares del tipo  $(\mu_2-H)-(Ru_3(CO)_9(\mu_3,\eta^2-RNCSCRH))$  para la formación de especies mononucleares del tipo  $Ru(CO)_2(SCNHPPhNPh)_2$  (Figura 19a), estos complejos fueron obtenidos a través de la reacción de complejo trinuclear de Ru con un exceso de difeniltiourea. Otra de las aplicaciones de este complejo trinuclear ha sido en la síntesis de cluster trinucleares a partir de la reacción con trifenilfosfina, donde dependiendo del equivalente de trifenilfosfina, ya sea 1 o 2 equivalente de  $PPh_3$ , puede resultar en la sustitución de 1 o 2 grupos carbonilos. Para el compuesto  $(\mu_2-H)-(Ru_3(CO)_8(PPh_3)(\mu_3,\eta^2-SCNHPPhNPh))$  ocurre la sustitución de un grupo carbonilo (Figura 19b), mientras que para la síntesis de  $(\mu_2-H)-(Ru_3(CO)_7(PPh_3)_2(\mu_3,\eta^2-SCNHPPhNPh))$  ocurre la sustitución de dos grupos carbonilos (Figura 19c), de igual forma se estudiaron complejos de tioureas con paladio a través de reacciones de sustitución para proporcionar información útil acerca de los intermediarios presentes en la reacción, así como detalles mecanísticos en procesos de catálisis homogénea (Chiusoli *et al.*, 1983).

Cabeza *et al.* (1994) presentaron un complejo trinuclear con un ligando derivado del 2-mercaptobenzimidazolato donde dos grupos carbonilos son sustituidos por  $PPh_3$ , el complejo contenía dos puentes difenilfosfida, un puente de un grupo aril y un ligando metilbenzimidazol, este compuesto fue de los primeros ejemplos de simetría puente entre los grupos fenilo en un enlace Ru-Ru.

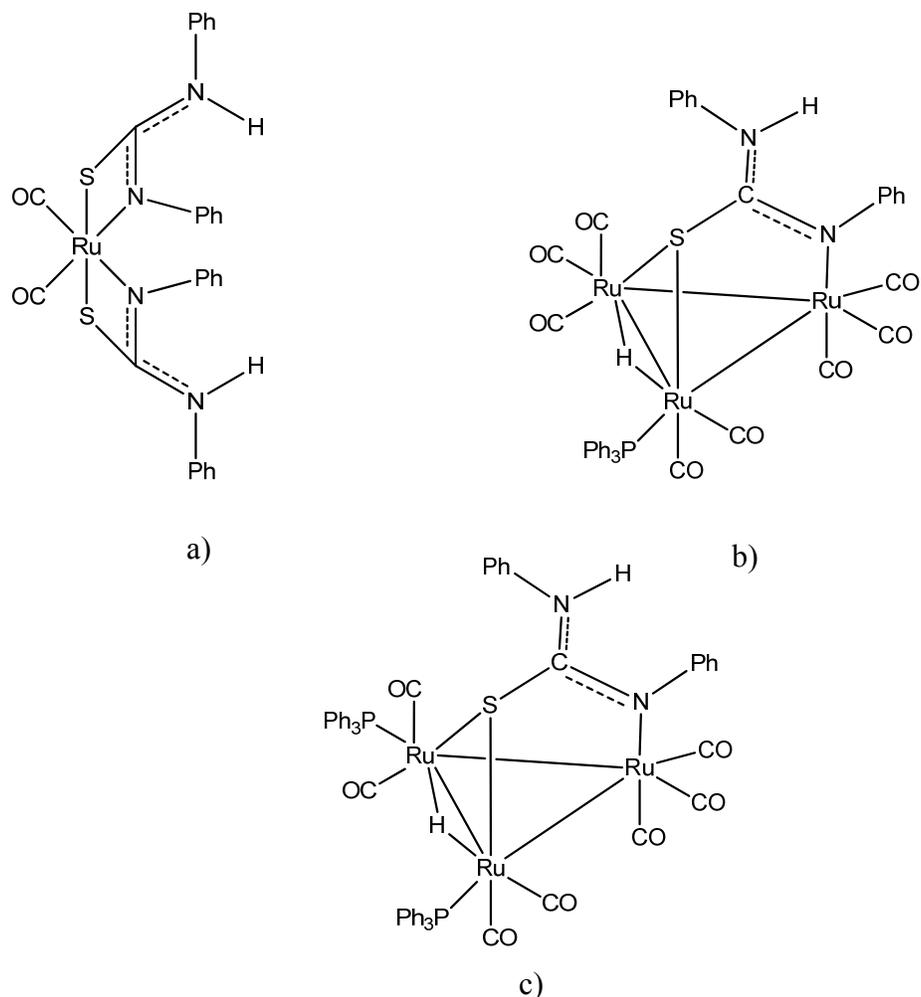


Figura 19. Complejos de Ru generados a partir de  $(\mu_2\text{-H})\text{-}(\text{Ru}_3(\text{CO})_9)(\mu_3, \eta^2\text{-RNCSCRH})$  con difeniltiourea y  $\text{PPh}_3$ .

Alagöz y Brauer (2009) prepararon una serie de complejos de Ru con tioureas, estos complejos de Ru del tipo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-cym})(\text{PPh}_3)\{\text{K}^2\text{N,S-PhNC(S)R}\}]\text{BPh}_4$  se obtuvieron haciendo reaccionar  $[(\eta^6\text{-cym})\text{RuCl}_2]_2$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$  y las diferentes tioureas en metanol bajo reflujo, donde el producto catiónico obtenido fue aislado como sales de  $\text{BPh}_4^-$  (Figura 20a). Los complejos  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-cym})(\text{PPh}_3)\{\text{K}^2\text{N,S-PhNC(S)NMe}_2\}]\text{BPh}_4$  (Figura 20b) y  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-cym})(\text{PPh}_3)\{\text{K}^2\text{N,S-PhNC(S)NC}_4\text{H}_8\}]\text{BPh}_4$  (Figura 20c), fueron obtenidos empleando este método. En estos complejos, los cationes consisten en un átomo de rutenio coordinado a la tiourea desprotonada, a través del átomo de azufre y



En la búsqueda de mejorar las propiedades antitumorales, antivirales y antioxidantes de los complejos de tiourea, se han preparado compuestos de coordinación empleando como ligando derivados de tioureas obtenidas de aminoácidos con diferentes metales de transición. Kabbani1 y Ramadhanhan (2005) prepararon derivados de tiourea a partir de la glicina, alanina, fenilalanina, serina y cisteína, estos derivados de tioureas se emplearon para la formación de complejos del tipo  $ML_2.nH_2O$  [ $M=Cu(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ] (40). Para la preparación de los ligandos se hizo reaccionar cloruro de benzoilo con tiocianato de amonio para obtener el isocianato de benzoilo, el cual se hizo reaccionar con los diferentes aminoácidos para obtener los ligandos (Figura 21), en el estudio se encontró que estos complejos son neutros y el centro metálico adopta un geometría plano cuadrada, por lo que dos moléculas del ligando coordinan un átomo metálico.

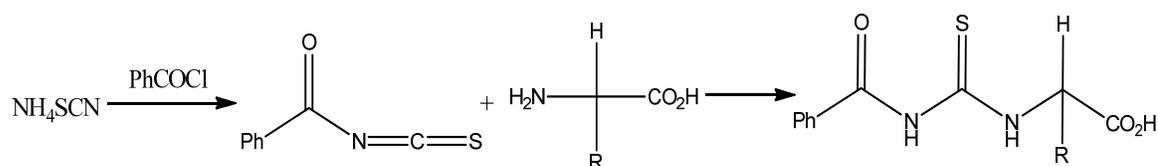


Figura 21. Esquema para la obtención de derivados de las tioureas a partir de aminoácidos propuesto por Kabbani1 y Ramadhanhan (2005).

En función a la eminente capacidad de coordinación de las tioureas con metales de transición y los campos de aplicación de estos complejos, en este trabajo de investigación se estudió la síntesis de varios complejos con diferentes metales de transición empleando como ligando derivados de tioureas, como la  $N^1, N^2$ -difenilhidracina-1,2-bis(carbotioamida) y la 1-(naftalen-1-il)-3-feniltiourea.

## METODOLOGÍA

### 1. PROCEDIMIENTO GENERAL

Los reactivos empleados fueron obtenidos comercialmente en grado analítico (Aldrich). Las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, usando estándar Schlenk y técnicas de cánula. Los solventes se refluaron sobre un agente secante apropiado, se destilaron y degasaron antes de ser usados. En las síntesis se consideró un tiempo de reacción de aproximadamente 2 horas, para la recolección de información relacionado con los cambios de coloración en la solución así como la formación de precipitados. Los complejos obtenidos fueron sometidos a un proceso de recristalización usando como principales solventes: dimetilsulfóxido, acetonitrilo, etanol y metanol.

### 2. INSTRUMENTACIÓN

Los espectros de RMN se obtuvieron en un espectrómetro Bruker Avance 500 MHz, los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  fueron referidos al TMS. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron haciendo uso de un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo Spectrum 1310 con discos de KBr, exceptuando algunos complejos donde se empleó un espectrofotómetro Perkin-Elmer con transformada de Fourier. Los espectros UV-Visible se obtuvieron empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 11. Las medidas de susceptibilidad magnética se realizaron con una balanza de susceptibilidad magnética marca Johnson Matthey modelo 436, empleándose  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  para la calibración de la misma.

**3. SÍNTESIS DEL LIGANDO [PhN(H)C(S)N(H)N(H)C(S)N(H)Ph]; (Ph = fenil) (1)**  
Fenilisotiocianato (2,0 ml, 16,71 mmol) se adicionó gota a gota a la hidracina (0,6 ml, 7,92 mmol) en etanol (40 ml) a temperatura ambiente. Luego de la adición, la mezcla se agitó por 1 h bajo reflujo (100°C). La solución se filtró y el precipitado obtenido se lavó con hexano (40 ml). El precipitado de color blanco se filtró en vacío y se secó en la estufa a 70°C (3,24 mmol, 41% rendimiento).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  (ppm): 7,14 (2H, t, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,33 (4H, t, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,54 (4H, d, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 9,68 (2H, s, N-N-*H*), 9,88 (2H, s, Ph-N-*H*). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  (ppm):

126,5, 128,4, 129,0, 138,5 y 181,1. IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{NH}(\text{libre})}$  3210 (d),  $\nu_{\text{NH}(\text{asoc})}$  3120 (d-m),  $\nu_{\text{CH}(\text{arom})}$  3010 (d),  $\nu_{\text{C}=\text{C}(\text{arom})}$  1610 (f), 1580 (f),  $\nu_{\text{C}-\text{N} + \text{NH}}$  1520 (f),  $\nu_{\text{C}-\text{N}}$  1350 (f),  $\nu_{\text{C}-\text{N} + \text{C}=\text{S}}$  1170 (f),  $\nu_{\text{C}=\text{S}}$  1020 (m),  $\gamma_{\text{CH}(\text{arom})}$  740 (m),  $\omega_{\text{CH}}$  770 (m) y  $\delta_{\text{CH}}$  680 (m-f).

### 3.1 [Zn(PhN(H)C(S)N(H)NC(S)N(H)Ph)<sub>2</sub>]; (Ph = fenil) (2)

Una solución de NaH (16,00 mg, 0,67 mmol) en THF (20 ml) se adicionó bajo agitación constante a una solución de **1** (100,00 mg, 0,33 mmol) en THF (10 ml) a temperatura ambiente. La mezcla se agitó por 18 h. El cloruro de zinc (0,2 ml, 1,0 mol l<sup>-1</sup> en dietil éter, 0,2 mmol) se adicionó lentamente a la mezcla de reacción y se agitó por 2 días a temperatura ambiente. La solución se filtró, y el filtrado se guardó en el refrigerador por 3 días. El solvente y los demás componentes volátiles se removieron bajo vacío. El residuo se trató con éter dietílico (50 ml) y se guardó en el refrigerador por 3 días. La solución se filtró y el precipitado obtenido se lavó con hexano (30 ml). El precipitado de color gris se filtró en vacío y se secó en la estufa a 70°C (0,12 mmol, 73% rendimiento).

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm): 2,07 (1H, s, Ph-NH), 6,92 (2H, t, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,30 (4H, m, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,54 (4H, d, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 9,85 (2H, s, N-N-H). IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{NH}}$  3240 (m-f),  $\nu_{\text{CH}(\text{arom})}$  3040 (m),  $\nu_{\text{C}=\text{C}(\text{arom})}$  1590 (f), 1520 (f),  $\nu_{\text{C}-\text{N} + \text{NH}}$  1490 (f),  $\nu_{\text{C}-\text{N}}$  1420 (f),  $\nu_{\text{C}-\text{N} + \text{C}=\text{S}}$  1290 (f),  $\nu_{\text{C}=\text{S}}$  1190 (m),  $\gamma_{\text{CH}(\text{arom})}$  730 (m-f),  $\delta_{\text{CH}}$  690 (f).

### 3.2 [Co(PhN(H)C(S)NN(H)C(S)N(H)Ph)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]; (Ph = fenil) (3)

A una solución de **1** (150,20 mg, 0,50 mmol) en etanol absoluto (15 ml) se le adicionó una solución acuosa estandarizada de KOH de concentración 0,5 mol l<sup>-1</sup> (1,0 ml, 0,50 mmol) a temperatura ambiente. La mezcla se agitó 1/2 h a una temperatura de 75°C. CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (60,00 mg, 0,25 mmol) se adicionó lentamente a la mezcla de reacción y se agitó por 2 h a una temperatura entre 80-90°C. La solución se rotovaporo con lo que se obtuvo un sólido de color negro. El precipitado obtenido se trató con hexano (40 ml) y posteriormente se guardó en el refrigerador por 15 h. El precipitado se filtró en vacío y se secó en la estufa a 70°C (0,23 mmol, 92% rendimiento).

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{NH}}$  3310 (d-m),  $\nu_{\text{CH(aron)}}$  3040 (d-m),  $\nu_{\text{C=C(aron)}}$  1600 (f), 1530 (f),  $\nu_{\text{C-N + NH}}$  1480 (f),  $\nu_{\text{C-N}}$  1420 (m-f),  $\nu_{\text{C-N + C=S}}$  1280 (m-f),  $\nu_{\text{C=S}}$  1100 (m),  $\gamma_{\text{CH(aron)}}$  720 (m-f),  $\delta_{\text{CH}}$  670 (m).

### 3.3 [Ni(PhN(H)C(S)NN(H)C(S)N(H)Ph)<sub>2</sub>]; (Ph = fenil) (4)

Una solución de **1** (150,10 mg, 0,50 mmol) en etanol absoluto (15 ml) se le adicionó una solución acuosa estandarizada de KOH de concentración 0,5 mol l<sup>-1</sup> (1,0 ml, 0,50 mmol) a temperatura ambiente. La mezcla se agitó 1/2 h a una temperatura de 75°C. Ni(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (63,00 mg, 0,25 mmol) se adicionó lentamente a la mezcla de reacción y se agitó por 2 h a una temperatura entre 80-90°C. La solución se rotovaporo con lo que se obtuvo un sólido de color marrón. El precipitado obtenido se trató con hexano (40 ml) y posteriormente se guardó en el refrigerador por 15 h. El precipitado se filtró en vacío y se secó en la estufa a 70°C (0,24 mmol, 96% rendimiento).

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{NH}}$  3230 (d-m),  $\nu_{\text{CH(aron)}}$  3010 (d),  $\nu_{\text{C=C(aron)}}$  1580 (m-f), 1500 (f),  $\nu_{\text{C-N + NH}}$  1440 (f),  $\nu_{\text{C-N}}$  1430 (m-f),  $\nu_{\text{C-N + C=S}}$  1280 (m-f),  $\nu_{\text{C=S}}$  1080 (m),  $\gamma_{\text{CH(aron)}}$  720 (f),  $\delta_{\text{CH}}$  670 (m-f).

### 3.4 [Mn(PhN(H)C(S)NN(H)C(S)N(H)Ph)<sub>2</sub>]; (Ph = fenil) (5)

A una solución de **1** (149,90 mg, 0,50 mmol) en etanol absoluto (15 ml) se le adicionó una solución acuosa estandarizada de KOH de concentración 0,5 mol l<sup>-1</sup> (1,0 ml, 0,50 mmol) a temperatura ambiente. La mezcla se agitó 1/2 h a una temperatura de 75°C. Mn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (62,20 mg, 0,25 mmol) se adicionó lentamente a la mezcla de reacción y se agitó por 2 h a una temperatura entre 80-90°C. La solución se rotovaporo con lo que se obtuvo un sólido de color beige. El precipitado obtenido se trató con hexano (30 ml) y posteriormente se guardó en el refrigerador por 15 h. El solvente y los demás componentes volátiles se removieron bajo vacío. El residuo se trató con metanol (10 ml) y se colocó a secar a una temperatura de 50°C, con lo que se obtuvo un sólido de color marrón. El sólido se lavó con hexano (40 ml), se filtró en vacío y se secó en la estufa a 70°C (0,19 mmol, 77% rendimiento).

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{NH}}$  3220 (d-m),  $\nu_{\text{CH(aron)}}$  3030 (d),  $\nu_{\text{C=C(aron)}}$  1590 (f), 1510 (f),  $\nu_{\text{C-N + NH}}$  1470 (f),  $\nu_{\text{C-N}}$  1420 (m-f),  $\nu_{\text{C-N + C=S}}$  1300 (m-f),  $\nu_{\text{C=S}}$  1090 (m),  $\gamma_{\text{CH(aron)}}$  730 (f),  $\delta_{\text{CH}}$  670 (m-f).

#### 4. SÍNTESIS DEL LIGANDO [NpN(H)C(S)N(H)Ph]; (Np = naftil, Ph = fenil) (6)

A una mezcla de naftilamina (0,51 g, 3,56 mmol) en etanol (40 ml) se le adicionó fenilisotiociano (0,42 ml, 3,52 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agitó por 24 horas a temperatura ambiente. La solución se filtró y el precipitado así obtenido se lavó con hexano (40 ml). El precipitado de color blanco se filtró en vacío y se secó en la estufa a 70°C (3,16 mmol, 89% rendimiento).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 7,12 (1H, t,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7,32 (2H, t,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7,50 (2H, d,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7,53-7,99 (7H, m, Np-H), 9,75 (1H, s, Ph-N-H), 9,86 (1H, s, Np-N-H).  
RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 114,4, 117,9, 121,1, 122,8, 124,4, 126,6, 126,8, 128,4, 129,8, 131,4, 131,8, 134,7, 136,5, 139,3 y 181,9. IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{NH(libre)}}$  3310 (m),  $\nu_{\text{NH(asoc)}}$  3220 (m-f),  $\nu_{\text{CH(aron)}}$  3020 (d-m),  $\nu_{\text{C=C(aron)}}$  1590 (f), 1540 (f),  $\nu_{\text{C-N + NH}}$  1500 (f),  $\nu_{\text{C-N}}$  1320 (f),  $\nu_{\text{C-N + C=S}}$  1220 (f),  $\nu_{\text{C=S}}$  1180 (m),  $\omega_{\text{CH}}$  790 (m) y  $\delta_{\text{CH}}$  680 (m-f).

#### 4.1 [Zn(NpN(H)C(S)NPh) $_2$ ]; (Np = naftil, Ph = fenil) (7)

A una solución de **6** (100,00 mg, 0,36 mmol) en THF (20 ml) se le adicionó  $^n\text{BuLi}$  (0,3 ml, 1,2 mol  $\text{l}^{-1}$  en hexano, 0,36 mmol) a temperatura ambiente. La mezcla se agitó por toda la noche a temperatura ambiente. Seguidamente, se añadió una solución de cloruro de zinc (25,50 mg, 0,19 mmol) en THF (10 ml) y la mezcla de reacción se dejó en agitación 15 h a temperatura ambiente. La solución beige resultante se filtró y el LiCl se removió, el filtrado se guardó en el refrigerador por 3 días. El solvente y los demás componentes volátiles se removieron bajo vacío. El residuo se trató con diclorometano (50 ml) y se filtró con Celita, el filtrado se colocó a secar a temperatura ambiente con lo que se obtuvo un sólido. El sólido se lavó con hexano (40 ml), se filtró en vacío y se secó en la estufa a 70°C (0,11 mmol, 58% rendimiento).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 7,12 (1H, t,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7,32 (2H, t,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7,51-8,03 (2H, m,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7,51-8,03 (7H, m, Np- $H$ ), 9,79 (1H, s, Np-N- $H$ ). IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{NH}}$  3340 (m),  $\nu_{\text{CH(aron)}}$  3060 (d-m),  $\nu_{\text{C=C(aron)}}$  1610 (f), 1550 (f),  $\nu_{\text{C-N + NH}}$  1510 (f),  $\nu_{\text{C-N}}$  1380 (f),  $\nu_{\text{C-N + C=S}}$  1240 (f),  $\nu_{\text{C=S}}$  1190 (m),  $\omega_{\text{CH}}$  810 (m) y  $\delta_{\text{CH}}$  690 (m-f).

#### 4.2 [Co(NpN(H)C(S)NPh) $_2$ (H $_2$ O) $_2$ ]; (Np = naftil, Ph = fenil) (8)

Una solución de **6** (75,20 mg, 0,27 mmol) en metanol absoluto (15 ml) se calentó 1/4 h a una temperatura de 70°C con agitación constante. Seguidamente, se le adicionó una solución acuosa estandarizada de KOH de concentración 0,5 mol  $\text{l}^{-1}$  (0,6 ml, 0,30 mmol) y la mezcla se agitó 1/2 h más bajo reflujo.  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (32,10 mg, 0,13 mmol) se adicionó lentamente a la mezcla de reacción y se agitó por 2 h a una temperatura entre 80-90°C. La solución se rotovaporo con lo que se obtuvo un sólido de color azul oscuro. El precipitado obtenido se trató con hexano (40 ml) y posteriormente se guardó en el refrigerador por 15 h. El precipitado se filtró en vacío, se lavó con una porciones de metanol frio (10 ml) y de hexano (15 ml), se secó en la estufa a 70°C (0,07 mmol, 53% rendimiento).

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{NH}}$  3360 (m),  $\nu_{\text{CH(aron)}}$  3050 (d-m),  $\nu_{\text{C=C(aron)}}$  1595 (f), 1555 (f),  $\nu_{\text{C-N + NH}}$  1495 (f),  $\nu_{\text{C-N}}$  1390 (f),  $\nu_{\text{C-N + C=S}}$  1240 (f),  $\nu_{\text{C=S}}$  1140 (m),  $\omega_{\text{CH}}$  775 (m) y  $\delta_{\text{CH}}$  695 (m-f).

#### 4.3 [Ni(NpN(H)C(S)NPh) $_2$ ]; (Np = naftil, Ph = fenil) (9)

Se calentó una solución de **6** (50,20 mg, 0,18 mmol) en metanol absoluto (15 ml) a una temperatura de 70°C por 1/4 h. Luego del calentamiento, se le adicionó una solución acuosa estandarizada de KOH de concentración 0,5 mol  $\text{l}^{-1}$  (0,4 ml, 0,20 mmol) y se agitó a una velocidad constante por 1/2 h bajo reflujo.  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (22,60 mg, 0,09 mmol) se adicionó lentamente a la mezcla de reacción y se agitó por 2 h a una temperatura entre 60-70°C. La solución se rotovaporo con lo que se obtuvo un sólido de color verde. El producto se lavó con una porción de metanol frio (10 ml) y de hexano (15 ml), se filtró en vacío y se secó en la estufa a 70°C (0,07 mmol, 53% rendimiento).

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{NH}}$  3335 (m),  $\nu_{\text{CH(aron)}}$  3055 (d-m),  $\nu_{\text{C=C(aron)}}$  1615 (f), 1560 (f),  $\nu_{\text{C-N + NH}}$  1505 (f),  $\nu_{\text{C-N}}$  1395 (f),  $\nu_{\text{C-N + C=S}}$  1270 (f),  $\nu_{\text{C=S}}$  1155 (m),  $\omega_{\text{CH}}$  780 (m) y  $\delta_{\text{CH}}$  695 (m-f).

#### 4.4 [Mn(NpN(H)C(S)NPh)<sub>2</sub>]; (Np = naftil, Ph = fenil) (10)

Una solución de **6** (74,90 mg, 0,27 mmol) en metanol absoluto (15 ml) se calentó por 1/4 h a una temperatura de 70°C, después del calentamiento se le adicionó una solución acuosa estandarizada de KOH de concentración 0,5 mol l<sup>-1</sup> (0,6 ml, 0,30 mmol). La mezcla se agito 1/2 h a una temperatura de 75°C. Mn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (32,90 mg, 0,13 mmol) se adicionó lentamente a la mezcla de reacción y se agito por 2 h a una temperatura entre 60-70°C. La solución se rotovaporo con lo que se obtuvo un sólido de color marrón. El sólido obtenido se trató con hexano (30 ml) y posteriormente se guardó en el refrigerador por toda la noche. El solvente y los demás componentes volátiles se removieron bajo vacío. El residuo se trató con dioxano (10 ml) y se colocó a secar a una temperatura de 50°C, con lo que se obtuvo un sólido de color marrón. El precipitado se lavó con hexano (30 ml), se filtró en vacío y se secó en la estufa a 70°C (0,11 mmol, 85% rendimiento).

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{NH}}$  3340 (m),  $\nu_{\text{CH(aron)}}$  3060 (d-m),  $\nu_{\text{C=C(aron)}}$  1600 (f), 1550 (f),  $\nu_{\text{C-N + NH}}$  1510 (f),  $\nu_{\text{C-N}}$  1385 (f),  $\nu_{\text{C-N + C=S}}$  1265 (f),  $\nu_{\text{C=S}}$  1135 (m),  $\omega_{\text{CH}}$  785 (m) y  $\delta_{\text{CH}}$  690 (m-f).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1. COMPLEJOS METÁLICOS EMPLEANDO COMO LIGANDO LA $N^1,N^2$ -DIFENILHIDRACINA-1,2-BIS(CARBOTIOAMIDA) (1)

#### 1.1 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Una solución de hidracina en etanol se hizo reaccionar con fenilisotiocianato, acorde al procedimiento descrito por Jiang (2009). El compuesto resultante fue un sólido blanco soluble en THF y metanol, solventes utilizados para sintetizar varios de los complejos con diferentes metales de transición, en la Figura 22 se muestra la reacción para la síntesis del ligando.

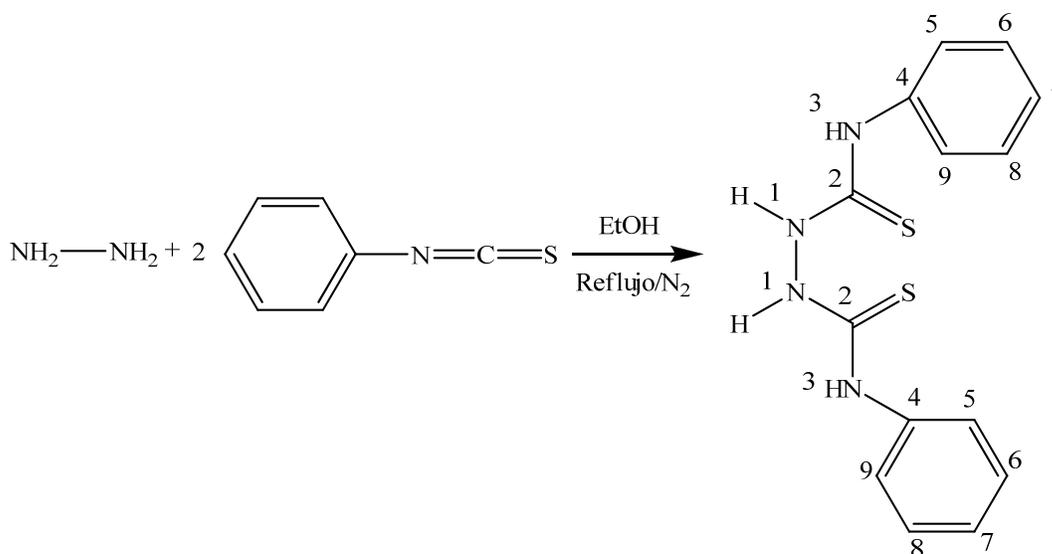


Figura 22. Reacción para la síntesis del ligando  $N^1,N^2$ -difenhidrácina-1,2-bis(carbotioamida).

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **1** (Figura 23) muestra un conjunto de señales con desplazamientos químicos particularmente a campo bajo. El espectro muestra tres señales con un desplazamiento químico entre 7,11-7,55 ppm, región en la cual las señales de los protones en un anillo aromático se hacen presentes, de estas señales la que se encuentra a campo más alto se muestra en forma de triplete (t) con un desplazamiento

químico centrado en 7,14 ppm integrando para dos protones (H7), una señal desplazada a 7,33 ppm se observa en forma de triplete (t) integrando para cuatro protones (H6/H8), mientras que a campo un poco más bajo se observa una señal en forma de doblete (d) con un desplazamiento químico centrado en 7,53 ppm y cuya señal integra para cuatro protones (H5/H9), por lo que el desplazamiento químico de las señales así como el valor de las integrales permite corroborar la presencia de un anillo aromático monosustituido.

A campo bajo, se muestran dos señales en forma de singlete (s), donde la integral para cada una corresponde para dos protones, estas señales ancha y de baja intensidad fueron asignadas a ambos grupos amino presentes en el compuesto, siendo el singlete (s) a 9,88 ppm el correspondiente a la amina unida al anillo aromático (H3), mientras que la señal con  $\delta$  9,68 ppm corresponde a los protones sobre las aminas unidas entre sí (H1). El número de protones obtenidos por la integral de las señales resulto ser la mitad de los protones de la estructura propuesta, esto se debe a la simetría que presenta la molécula por lo que cada núcleo posee un núcleo químicamente equivalente, permitiendo que su desplazamiento químico sea igual. Las señales de los protones sobre los átomos de nitrógenos están mayormente desplazadas a campo bajo de lo que fuese en un grupo amino, y esto se debe a la formación de puentes de hidrógeno intramolecular con el azufre del grupo tiocarbonil, estos protones presentan características acídicas y muestran un fuerte efecto de solvatación debido al dimetilsulfóxido (DMSO), que desplaza la señal a campo un poco más bajo (Otazo-Sánchez *et al.*, 2002).

El espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de **1** (Figura 24) muestra cinco señales con desplazamientos químicos a campo medio-bajo. De estas señales, las que aparecen a campo más bajo tienen  $\delta$  126,5, 128,4 y 129,0 ppm, corresponden a átomos de carbono pertenecientes a un anillo bencénico (C5-C9), con un desplazamiento químico de 138,5 ppm se encuentra la señal correspondiente al carbono del anillo fenil unido directamente un grupo atractor de densidad electrónica como lo es el átomo de nitrógeno del grupo amino (C4). Una señal a  $\delta$  181,1 ppm corresponde al carbono tiocarbonil de la tiourea (C2).

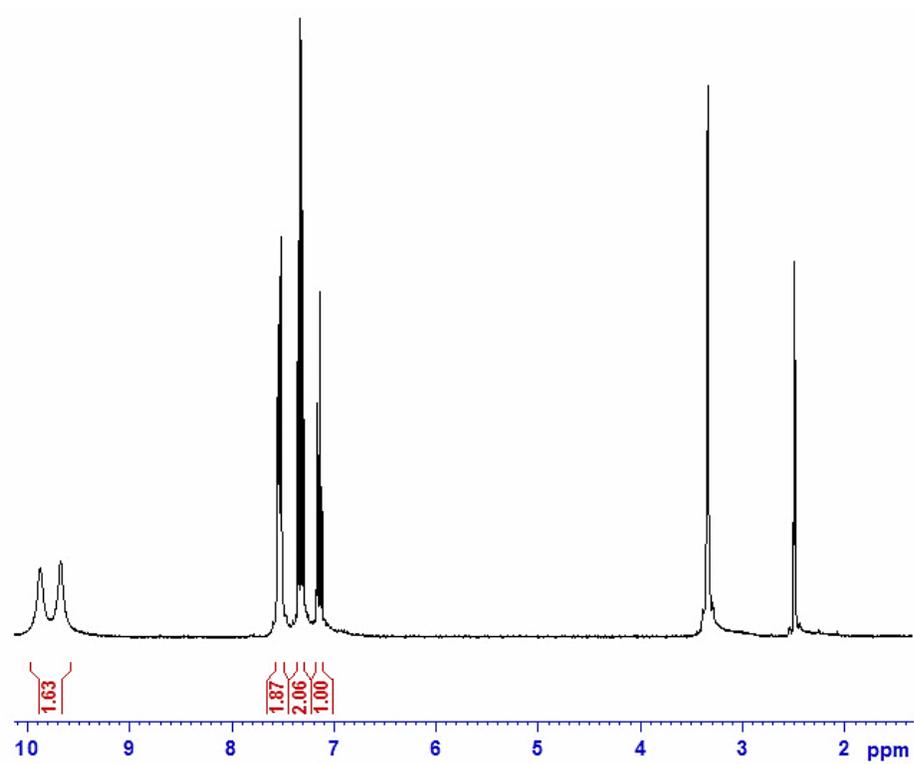


Figura 23. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{DMSO-}d_6$  de **1**.

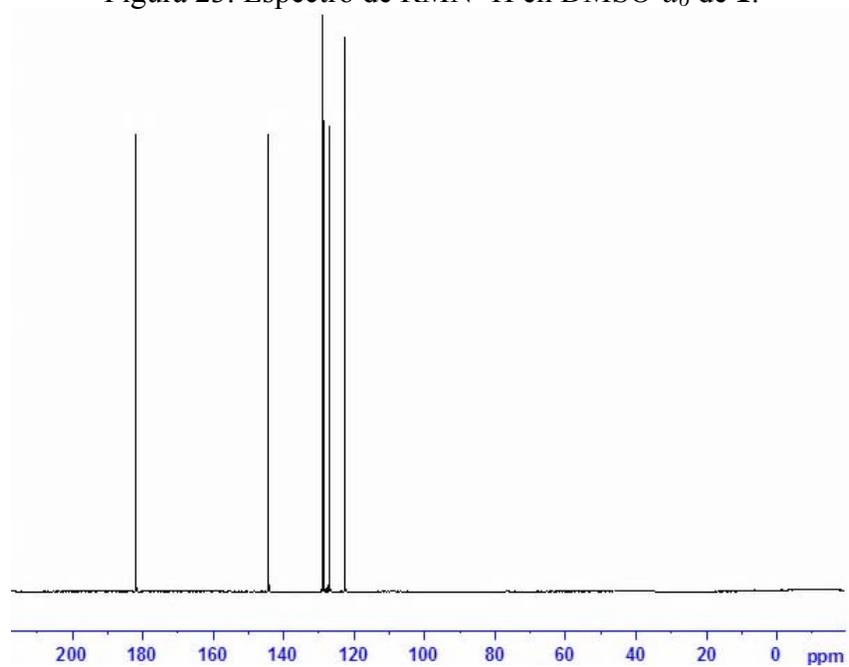


Figura 24. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  en  $\text{DMSO-}d_6$  de **1**.

Se obtuvo el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para **2** (Figura 25), un complejo de Zn sintetizado empleando como ligando **1**. En el espectro se observan tres señales entre 6,92 y 7,54 ppm, de estas señales la que se encuentra a mayor campo con un desplazamiento químico centrado en 6,92 ppm se presenta en forma de triplete (t), con un desplazamiento químico centrado en 7,30 ppm se observa un triplete (t), mientras que a campo un poco más bajo se observa una señal en forma de doblete (d) con un desplazamiento químico centrado en 7,54 ppm, las intensidades entre estas señales integran para diez protones (H5-H9). A campo bajo, se muestra una señal en forma de singlete (s) con un  $\delta$  9,85 ppm, cuya integral corresponde para dos protones (H1) que puede ser asignado a un grupo amino, mientras que la señal a campo alto 2,07 ppm en forma de singlete puede ser asignada para uno de los grupos amino unido al anillo aromático, que no fue desprotonado y por la interacción del átomo de Zn con el azufre no permitió la formación de un puente de hidrogeno.

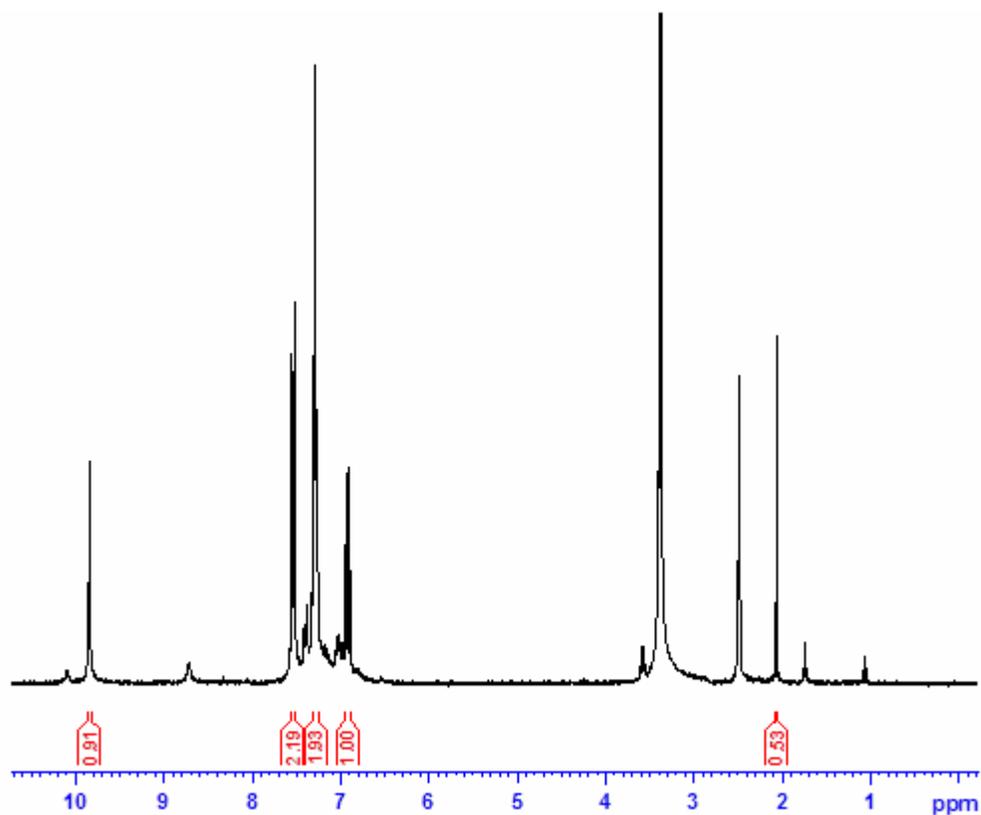


Figura 25. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{DMSO-}d_6$  de **2**.

A diferencia del espectro del ligando se observa la desaparición de la señal del protón sobre el grupo amino unido al anillo aromático que permite sugerir la desprotonación del ligando para la formación del complejo. De acuerdo a Alagöz *et al.* (2009), la desprotonación de la tioamida permite la coordinación de cationes metálicos a través de los átomos de azufre y nitrógeno.

## 1.2 ESPECTROCOPIA DE INFRARROJO (IR)

Los espectros IR del ligando y de sus complejos son similares en las bandas de absorción que presentan, y solo se han señalado los grupos que pudieran participar directamente en la formación de los complejos. Las principales bandas de IR se reportan en la Tabla 1. En el espectro del ligando (Figura 26) se observan las bandas correspondientes a los estiramientos  $\nu(\text{N-H})$  a  $3210\text{ cm}^{-1}$  para el NH libre y  $3120\text{ cm}^{-1}$  para el NH asociado ( $\text{N-H}\cdots\text{S}=\text{C}$ ), ya que debido a la conformación espacial de la molécula es probable la formación de asociaciones intermoleculares. Alrededor de  $3010\text{ cm}^{-1}$  se presenta la banda de absorción correspondiente al estiramiento del grupo  $\nu(\text{C-H})$ , mientras que el estiramiento del grupo  $\text{C}=\text{C}$  se produce entre  $1610$  y  $1580\text{ cm}^{-1}$ . De acuerdo a Estévez-Hernández *et al.* (2005) y Sing *et al.* (1974), entre  $1600\text{ cm}^{-1}$  y  $800\text{ cm}^{-1}$  se encuentran cuatro bandas que tienen una gran contribución de movimientos producto a las absorciones debidas al núcleo tiureido,  $\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{NH})$  a  $1520\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-N})$  a  $1350\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C}=\text{S})$  a  $1170\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{C}=\text{S})$  a  $1020\text{ cm}^{-1}$ , la asignación de la banda de absorción del movimiento  $\nu(\text{C}=\text{S})$  ha sido corroborada a través de diferentes investigaciones, las cuales han sugerido su aparición cerca de los  $1000\text{ cm}^{-1}$  (45-47). Por debajo de los  $800\text{ cm}^{-1}$  se encuentran modos vibracionales de los grupos CH en el anillo bencénico, alrededor de  $770\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda de absorción correspondiente a la flexión asimétrica fuera del plano, mientras que a  $740\text{ cm}^{-1}$  la flexión simétrica fuera del plano y a  $680\text{ cm}^{-1}$  la flexión simétrica en el plano.

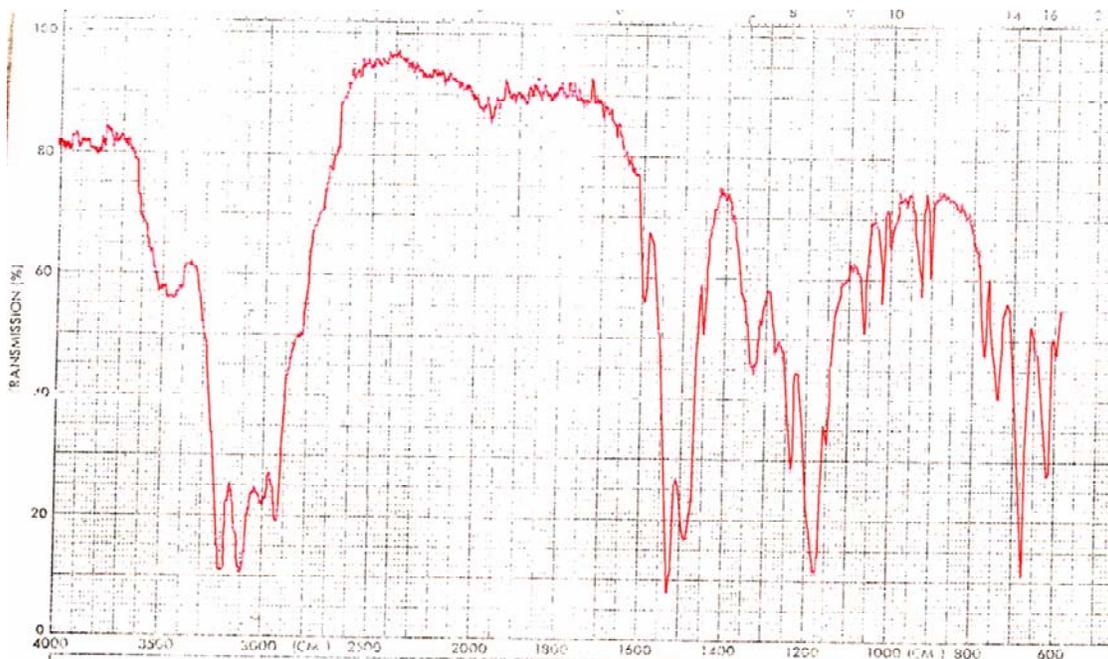


Figura 26. Espectro de IR en KBr de **1**.

A diferencia del ligando, en los espectros de infrarrojo de los complejos se observa una pérdida de la estructura fina del espectro así como un menor número de bandas, la frecuencia del grupo amino se mantiene casi invariable ( $3240\text{-}3220\text{ cm}^{-1}$ ), sin embargo se observa una sola banda de absorción que puede sugerir la desprotonación sobre uno de los grupos amino. Para los espectros de los complejos, la tensión del grupo CH ( $3040\text{-}3010\text{ cm}^{-1}$ ) así como el grupo C=C ( $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ) del anillo aromático permanecen en una región similar con respecto al ligando, sin embargo para el núcleo tiureido se observan desplazamientos de por lo menos  $30\text{ cm}^{-1}$  en cada una de las cuatro bandas de absorción,  $\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{NH})$  ( $1490\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{C-N})$  ( $1430\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C=S})$  ( $1300\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\nu(\text{C=S})$  ( $1190\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ ). Los modos vibracionales de los grupos CH en el anillo bencénico fueron similar al del ligando, tanto la deformación simétrica fuera del plano ( $730\text{-}720\text{ cm}^{-1}$ ) como la deformación simétrica en el plano ( $690\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ ). Los espectros de infrarrojo se encuentran en el apéndice A, desde la Figura A1 hasta la A4.

Schafer *et al.* (1966), plantearon que la disminución de la frecuencia de vibración  $\nu(\text{C}=\text{S})$  en aproximadamente  $25 \text{ cm}^{-1}$  comparada con la del ligando libre, es una buena evidencia para confirmar una coordinación a través del átomo de azufre, pero la desaparición de una banda de absorción en el rango del grupo amino sugiere que los iones metálicos se enlazan a través del átomo de nitrógeno y azufre, de acuerdo a lo reportado por otros autores (Gambino, 2002 y Raper, 1998).

Tabla 1. Principales bandas de IR del ligando **1** y los complejos sintetizados ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Compuestos	$\nu_{\text{NH}}$	Bandas tiourea			
		I	II	III	IV
$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$	3210 y 3120	1520	1350	1170	1020
$[\text{Zn}(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{S}_2)_2]$	3240	1490	1420	1290	1190
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	3310	1480	1420	1280	1100
$[\text{Ni}(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{S}_2)_2]$	3230	1440	1430	1280	1080
$[\text{Mn}(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{S}_2)_2]$	3220	1470	1420	1300	1090

I:  $\nu_{\text{C-N}+\text{NH}}$ , II:  $\nu_{\text{C-N}}$ , III:  $\nu_{\text{C-N}+\text{C}=\text{S}}$ , IV:  $\nu_{\text{C}=\text{S}}$

### 1.3 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-Visible)

Los espectro del ligando así como los complejos fueron realizados en dioxano como disolvente, el dioxano es un solvente cuyo límite de corte (215 nm) permitió que este fuese transparente en la región estudiada, las bandas de absorción correspondientes a los espectros UV-Visible de los compuestos se presentan en la Tabla 2. El espectro del ligando (Figura 27) se registró en la región ultravioleta de 238-320 nm, en él se observa un pico de mayor intensidad a 269 nm y un hombro a 250 nm, ambas absorciones pueden ser atribuidas a la banda secundaria de la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del grupo  $\text{C}=\text{C}$  del anillo bencénico, esta transición por reglas de selección es prohibido sin embargo transitoriamente es permitida debido a la alteración de la simetría de los estados energéticos vibracionales. La transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del grupo  $\text{C}=\text{S}$  no fue observada debido a que la banda de absorción fue solapada por la del anillo bencénico.

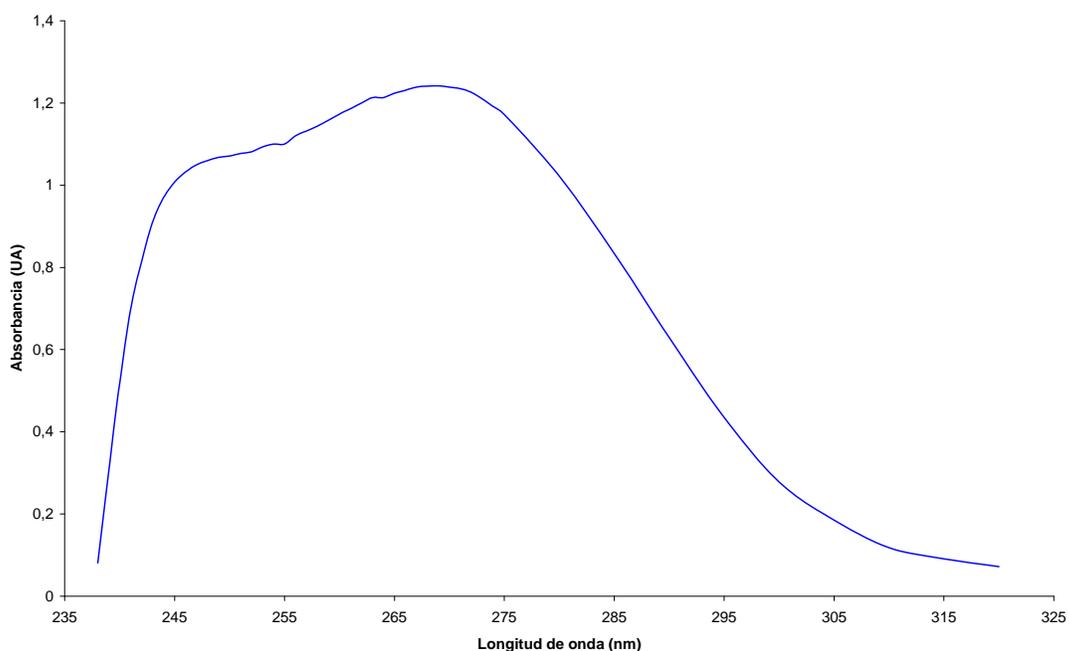


Figura 27. Espectro UV-Visible en dioxano de **1**.

En el caso de los complejos los espectros se registraron en la región UV-Visible (200-800 nm), en estos se observan las bandas mencionadas anteriormente para el ligando libre con ligeros desplazamientos. Para los complejo, se observó la banda primaria secundaria del anillo bencénico entre 248-258 nm, esta banda fue desplazada batocrómicamente en comparación al ligando libre, mientras que la banda secundaria de la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del anillo bencénico se encontró entre 298-305 nm. Para los complejos de Mn, Co y Ni, se observaron bandas de absorción a 332, 320 y 304 nm respectivamente, que pueden ser asignadas a transiciones debido a transferencias de carga entre el ligando y el metal. Los espectros electrónicos de los complejos se encuentran en el apéndice B, desde la Figura B1 hasta la B4.

Tabla 2. Resumen de los espectros UV-Visible para el ligando **1** y los complejos sintetizados a partir de este (nm).

Compuestos	$\pi \rightarrow \pi^*$ ( $\rho$ )	$\pi \rightarrow \pi^*$ ( $\alpha$ )	Transferencia de carga M-L
$C_{14}H_{14}N_4S_2$	-	269	-
$[Zn(C_{14}H_{13}N_4S_2)_2]$	258	305	-
$[Co(C_{14}H_{13}N_4S_2)_2(H_2O)_2]$	249	296	320
$[Ni(C_{14}H_{13}N_4S_2)_2]$	248	298	304
$[Mn(C_{14}H_{13}N_4S_2)_2]$	245	294	332

#### 1.4 SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

Todas las sustancias poseen propiedades magnéticas y esta se ve afectada por la aplicación de un campo magnético externo. La sustancia puede ser diamagnética cuando ocurre una aparente reducción de la masa en presencia de un campo magnético aplicado y paramagnética cuando aparentemente ocurre un aumento de la masa. Las propiedades que manifiestan las diferentes sustancias dentro del campo magnético en uno y otro caso, se denomina diamagnetismo y paramagnetismo, y el valor numérico de la desviación observada para cada sustancia en presencia del campo magnético se conoce como susceptibilidad magnética (Christen, 1986).

La medida de susceptibilidad magnética es un método muy utilizado para estudiar la estructura electrónica de los metales de transición en complejos, esto debido a que las propiedades magnéticas de coordinación están relacionadas con el efecto del ligando sobre los términos espectroscópicos del ion metálico, así también permite obtener información sobre el estado de oxidación del metal, su configuración electrónica y la geometría de la esfera de coordinación.

Las medidas de susceptibilidad magnética de los complejos sintetizados se muestran en la Tabla 3, al igual que los valores de la susceptibilidad específica por gramo ( $X_g$ ) y la susceptibilidad molar ( $X_M'$ ) calculados con base en las correcciones diamagnéticas del ligando a partir de las constantes de Pascal.

Tabla 3. Medida de susceptibilidad magnética de los complejos sintetizados a partir de **1**.

Compuesto	m(mg)	l (cm)	R-R <sub>0</sub>	X <sub>g</sub> (10 <sup>-6</sup> )	X <sub>M</sub> ' (10 <sup>-6</sup> )
[Zn(C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	0,0589	2,1	-10	-0,39	-260,61
[Mn(C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	0,0660	2,1	470	16,18	10643,17
[Co(C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	0,0575	2,0	170	6,40	4465,87
[Ni(C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	0,0458	2,1	10	0,50	330,78

La susceptibilidad fue calculada mediante la expresión:

$$X_g = \frac{C \cdot l \cdot (R - R_0)}{10^6 m} \quad (1)$$

donde: C = Constante de calibración de la balanza (1,082)  
 l = Altura de la muestra dentro del tubo (cm)  
 R = Susceptibilidad medida del tubo con la muestra  
 R<sub>0</sub> = Susceptibilidad medida del tubo vacío  
 m = Masa de la muestra contenida en el tubo (g)

Considerando la susceptibilidad molar (X<sub>M</sub>) como:

$$X_M = X_g \cdot M \quad (2)$$

Y al realizar las correcciones diamagnéticas de todos los átomos que acompañan al metal empleando las constantes de Pascal, se tiene la susceptibilidad molar corregida (X<sub>M</sub>' ):

$$X'_M = X_M + \text{Correcciones} \quad (3)$$

De acuerdo con los valores obtenidos, el complejo sintetizado de Mn presenta el mayor valor de susceptibilidad molar, esto es debido a que es un *d*<sup>5</sup> y en comparación a los otros metales en los complejos estudiados este presenta un mayor número de electrones desapareados. Mientras que el complejo de Zn no presenta magnetismo, ya que el Zn(II) es un *d*<sup>10</sup> y al poseer todos los electrones apareados en el orbital d es un compuesto

diamagnético. Tanto el complejo de Ni como el Co, presentan un valor positivo de susceptibilidad por lo que son compuestos paramagnéticos, ya que poseen electrones desapareados, el Ni es un  $d^8$  y el Co es un  $d^7$ .

A partir de los valores de susceptibilidad magnética molar, se determinaron los momentos magnéticos de los complejos a partir de la expresión:

$$\mu_{eff} = 2,82 \cdot (\chi_M \cdot T)^{1/2} \quad (4)$$

donde: T = Temperatura ambiente (303,15 K)

En los metales de transición el momento magnético puede atribuirse al spin electrónico, y no a su movimiento de orbital, esto debido a la interacción de los electrones d con los átomos vecinos que impiden la orientación de los momentos orbitales por acción del campo aplicado. Por lo que al despreciar el momento magnético orbital, es posible definir el momento magnético en términos del número de electrones desapareados (n) de la siguiente forma:

$$\mu_{eff} = \sqrt{n(n+2)} \quad (5)$$

Los momentos magnéticos experimentales fueron determinados a través de la expresión 4, y se muestran en la Tabla 4. Los complejos muestran valores ligeramente por debajo de cualquier rango de valores citados teóricamente para cada geometría, lo que sugiere la presencia de estructuras distorsionadas. El momento magnético para el complejo de Co es de 3,30 MB (Vrbova *et al.*, 2000), que permite sugerir una geometría octaédrica con la formación de un diquelato y la presencia de dos moléculas de agua en posición axial, el número de electrones desapareados para este complejo según la expresión 5 es aproximadamente tres que es lo esperado para un  $d^7$ , lo que sugiere además un sistema de spin alto y un estado  $S=3/2$ . El complejo de Mn posee un momento magnético 5,10 MB el cual puede corresponder a un sistema  $d^5$  de spin alto y un estado  $S=5/2$ , que

permite sugerir una geometría tetraédrica en el complejo (Leka *et al.*, 2004), mientras que para el complejo de Ni el valor del momento magnético fue de 0,87 MB, este valor está muy lejos del rango para sugerir una geometría octaédrica (2,80-4,00) o una geometría tetraédrica (3,04-3,50), por lo que una geometría plano cuadrada con distorsión tetraédrica es más aceptada (Teixeira *et al.*, 1999).

La susceptibilidad del complejo de Zn fue cero y eso se debe a que es diamagnético por naturaleza, ya que posee todo sus electrones apareados siendo un  $d^{10}$ , de acuerdo a Howlader *et al.* (2008) este valor de momento magnético permite sugerir una geometría tetraédrica para el complejo.

Tabla 4. Momento magnético (MB) de los complejos sintetizados a partir de **1**.

Compuesto	$\mu_{\text{eff}}$ calculado	$\mu_{\text{eff}}$ observado por otros autores	Geometría probable
$[\text{Mn}(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{S}_2)_2]$	5,10	5,50-6,10	Tetraédrica
$[\text{Ni}(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{S}_2)_2]$	0,89	0,01-0,50	Plano cuadrada distorsionada
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	3,30	3,70-4,30	Octaédrica
$[\text{Zn}(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{S}_2)_2]$	-	-	Tetraédrica

Los momentos magnéticos tabulados están expresados en magnetones de Bohr.  $1 \text{ MB} = 9,27 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ .

### 1.5 ESTRUCTURAS PROPUESTAS PARA LOS COMPLEJOS SINTETIZADOS A PARTIR DE **1**.

De acuerdo a los resultados obtenidos en los espectros IR, UV-Visible, RMN (sólo Zn) y medidas de susceptibilidad magnética, se proponen las estructuras mostradas en las Figuras 28-30.

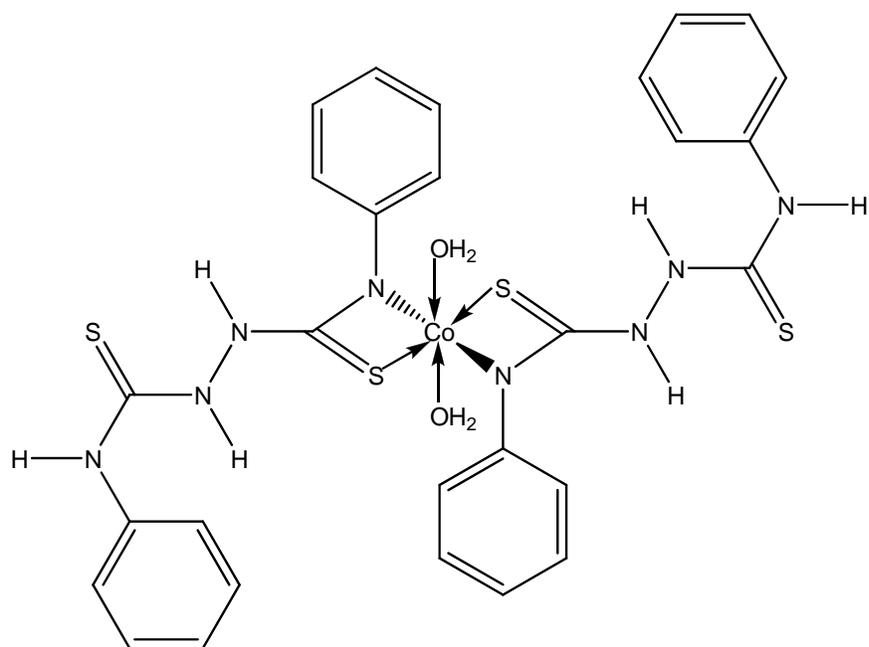


Figura 28. Estructura propuesta del complejo de Co con el ligando **1**.

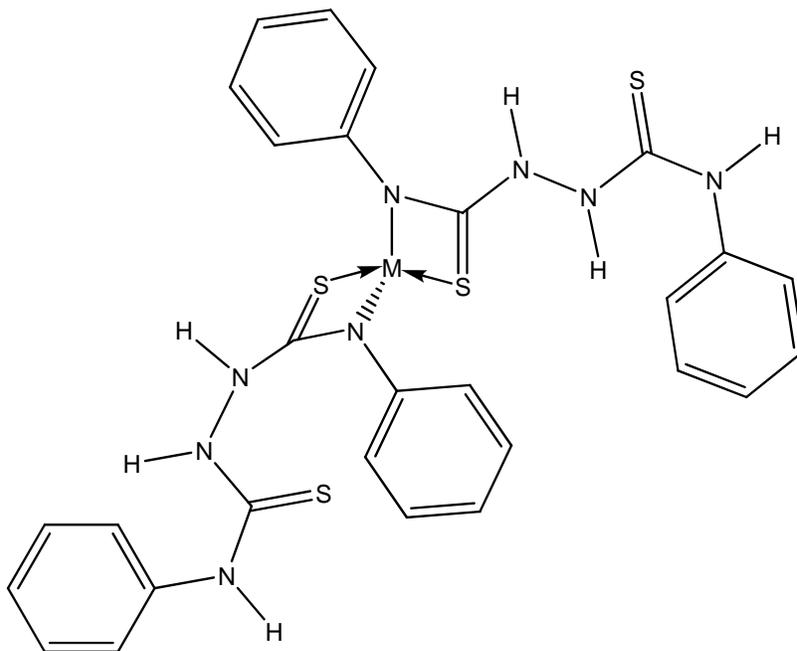


Figura 29. Estructura propuesta para complejos sintetizados con el ligando **1**.  
M = zinc (II) y manganeso (II).

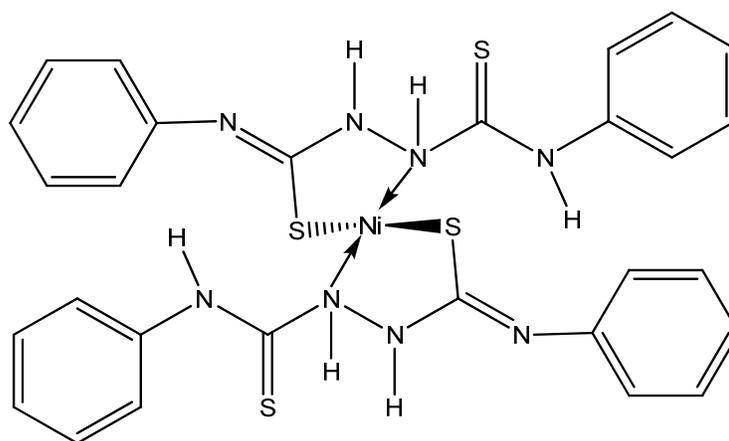


Figura 30. Estructura propuesta del complejo de Ni con el ligando 1.

## 2. COMPLEJOS METÁLICOS EMPLEANDO COMO LIGANDO LA 1-(NAFTALEN-1-IL)-3-FENILTIOUREA (6)

### 2.1 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Una mezcla de naftilamina en etanol se hizo reaccionar con fenilisotiociano bajo atmósfera de nitrógeno, siguiendo el procedimiento descrito por Jiang *et al.* (2008). El compuesto obtenido fue un sólido blanco soluble en solventes polares, este compuesto se empleó como ligando para sintetizar varios de sus complejos con diferentes metales de transición, la reacción para la síntesis del ligando se muestra en la Figura 31.

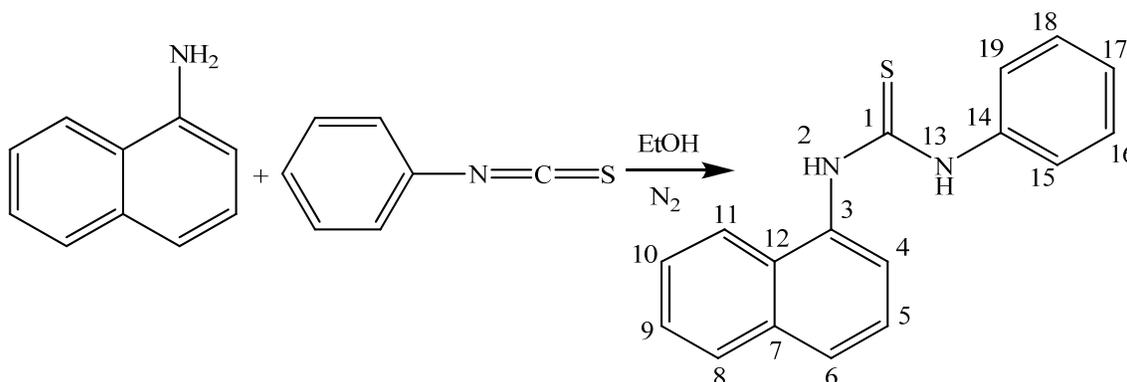


Figura 31. Reacción para la síntesis del ligando 1-(naftalen-1-il)-3-feniltiourea.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **6** (Figura 32) muestra un conjunto de señales con desplazamientos químicos particularmente a campo bajo. En el espectro la mayoría de las señales se presentan con un desplazamiento químico entre 7,09-7,99 ppm, región en la cual las señales de los protones en un anillo aromático se hacen presentes, en este caso un anillo naftil y fenil. Las señales en forma de triplete (t) con desplazamiento químico centrado en 7,12 y 7,32 ppm, pueden ser asignadas a los protones del grupo fenil tanto por la multiplicidad de la señal como la integral de la misma, integrando para un protón (H17) la señal con desplazamiento químico a 7,12 ppm, mientras que la de 7,32 ppm integra para dos protones (H16/H18). Entre 7,49 y 7,60 ppm, se muestra una señal en forma de multiplete que integra para seis protones, al ampliar el espectro se pudo observar un doblete (d) con un desplazamiento químico centrado en 7,50 ppm, producto a la multiplicidad de la señal es posible que esta sea asignada a dos protones del anillo fenil (H15/H19), los cuales entre si son equivalente. Mientras que las señales entre 7,53 y 7,99 ppm pueden ser asignadas a los protones en el anillo naftil (H4-H6/H8-H11), estas están desplazadas a campo más bajo con respecto al del anillo fenil y esto es producto a la mayor deslocalización electrónica en el anillo naftil. A campo bajo, se muestra dos señales en forma de singlete (s), donde la integral para cada una corresponde para un protón, estas señales fueron asignadas a ambas aminas secundarias presente en el compuesto, siendo el singlete (s) a 9,75 ppm correspondiente al amino del núcleo tioureido unido al anillo fenil (H13), mientras que la señal con desplazamiento químico de 9,86 ppm corresponde al protón sobre la amina unido al anillo naftil (H2).

En la Figura 32, se puede observar como el número de protones obtenidos resulto ser diferente al de las señales observadas, esto se debe a que el anillo fenil presenta dos protones equivalentes mientras que los protones en el anillo naftil no presentan una equivalencia química. Las señales de los protones sobre los átomos de nitrógenos están más desplazadas a campo bajo debido a la formación de puentes de hidrogeno intramolecular con el azufre del grupo tiocarbonil, a demás del efecto de solvatación debido al dimetilsulfóxido (Otazo-Sánchez y Ortiz-del-Toro, 2002).

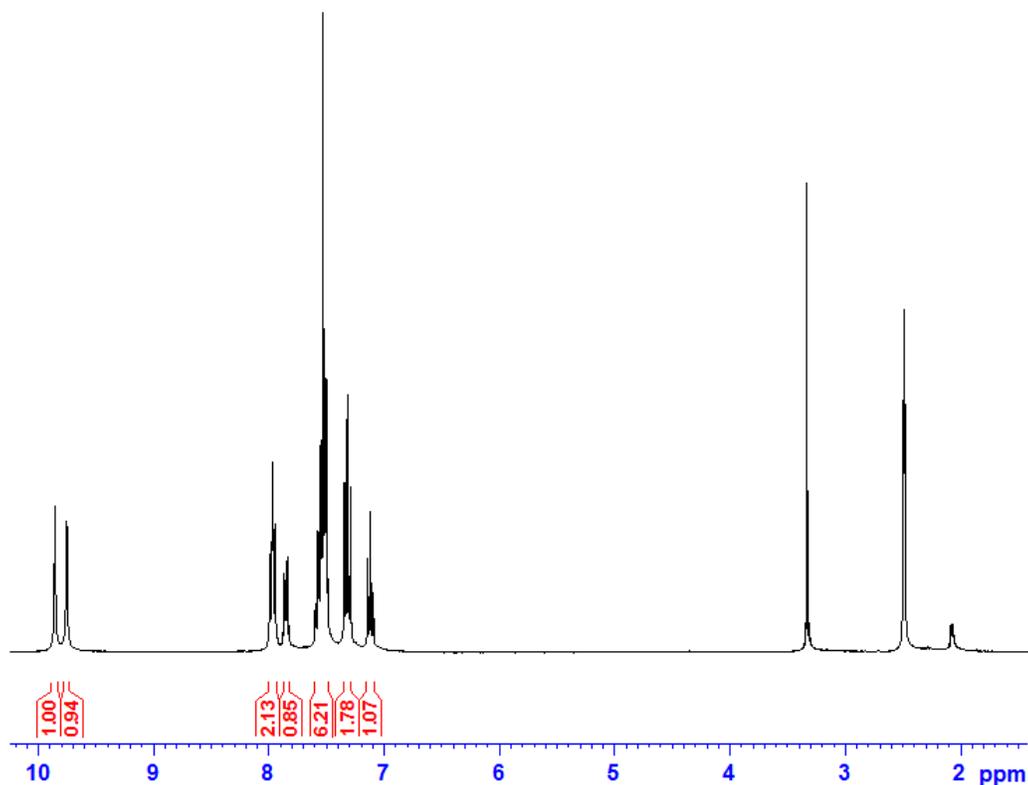


Figura 32. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{DMSO-}d_6$  de **6**.

El espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de **6** (Figura 33) muestra quince señales de las cuales la mayor parte se deben al anillo naftil, ya que al estar monosustituido no existe una equivalencia entre sus átomos de carbono por lo que todos presentan un desplazamiento químico diferente. Debido al número de señales entre 139,3 y 114,4 ppm se hace complicado la asignación de las señales para cada átomo de carbono en el anillo naftil y fenil, sin embargo es de esperarse que las dos señales de mayor intensidad  $\delta$  131,8 y 126,6 ppm se deban al anillo fenil ya que posee dos átomos de carbonos equivalentes por lo que la intensidad de la señal es mayor (C15/C16/C18/C19). Mientras que las señales a 139,3 y 136,5 ppm, pueden ser asignadas a las uniones del anillo naftil y fenil con el nitrógeno, por lo que el núcleo del átomo de carbono está más desapantallado y su desplazamiento químico es mayor que las demás, la señal a campo más bajo  $\delta$  139,3 es producto a la mayor deslocalización electrónica que puede presentar el anillo naftil (C3), siendo la señal con desplazamiento químico en 136,5 ppm la correspondiente al anillo fenil (C14). La asignación de las señales carentes del anillo naftil se realizó tomando como base el

trabajo realizado por Otazo-Sánchez *et al.* (2002), por lo que es de esperar que la señal con desplazamiento químico a 129,8 ppm corresponda con el carbono faltante del anillo fenil (C17). A campo más bajo, se observa una señal a  $\delta$  181,9 ppm la cual corresponde al carbono tiocarbonil de la tiourea (C1).

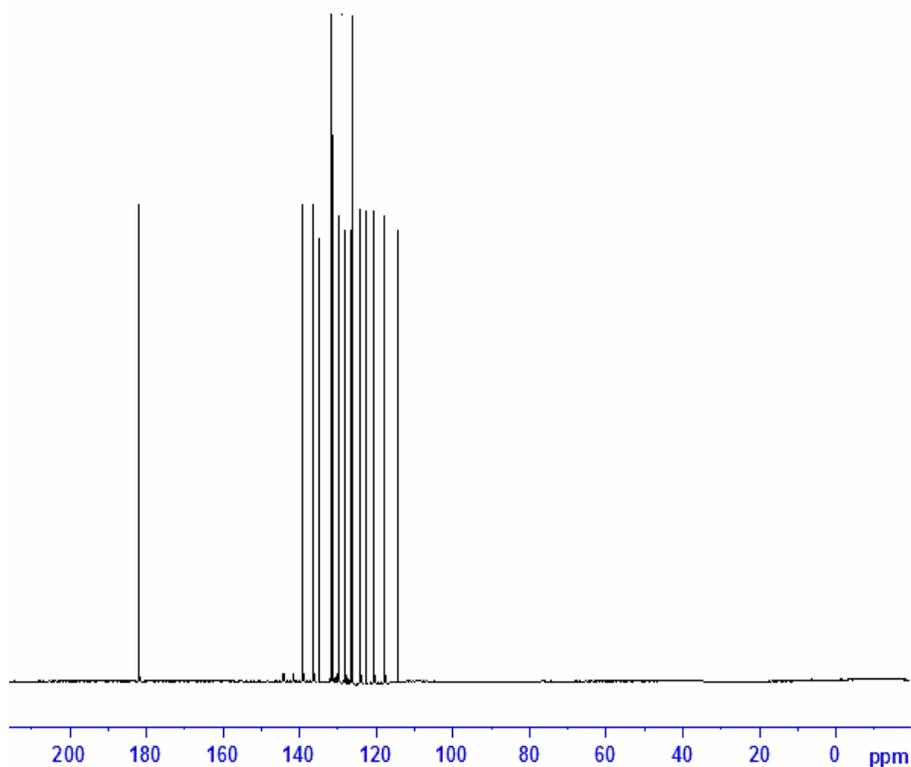


Figura 33. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  en  $\text{DMSO-}d_6$  de **6**.

Se obtuvo el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para **7** (Figura 34), un complejo de Zn sintetizado empleando como ligando **6**. En el espectro se observan cinco señales entre 7,10 ppm y 8,03 ppm, a diferencia del espectro del ligando no se observa con facilidad la multiplicidad de las señales quizá producto a una diferencia en la velocidad de giro de la muestra al momento de realizarse la medición. Se observaron dos señales en forma de triplete (t), una con un desplazamiento químico centrado en 7,12 ppm que integra para un protón (H17) y otra con un desplazamiento químico a 7,32 ppm que integra para dos protones (H16/H18), es de esperar que estas señales con menor desplazamiento químico se deban a tres protones del anillo fenil. Entre 7,51 y 8,03 ppm, se muestran tres señales

cuya señal integra para nueve protones, de los cuales siete deben corresponder al anillo naftil (H4-H6/H8-H11) y los dos protones faltantes del anillo fenil (H15/H19), los cuales están solapados con los protones del naftil. A campo bajo, se muestra una señal en forma de singlete (s) con un desplazamiento químico de 9,79 ppm, cuya integral corresponde para un protón (H2) que puede ser asignado al grupo amino unido al anillo naftil.

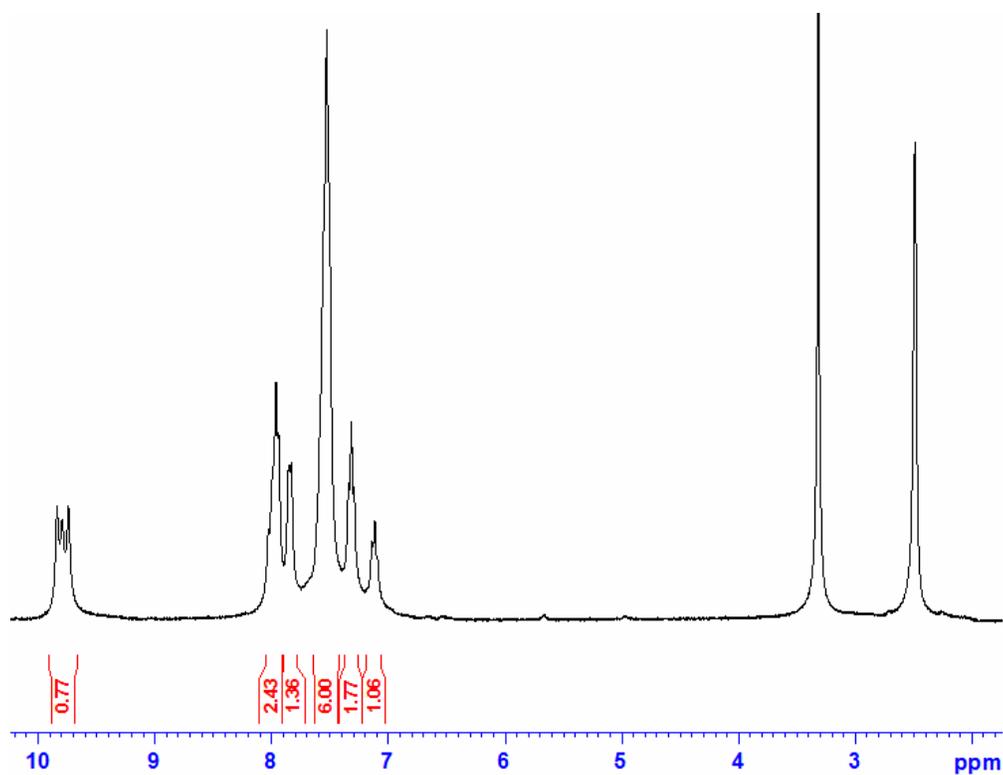


Figura 34. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{DMSO-}d_6$  de **7**.

## 2.2 ESPECTROCOPIA DE INFRARROJO (IR)

Las principales bandas de IR para el ligando y los complejos sintetizados se reportan en la Tabla 6, en ella se han señalado principalmente los números de ondas para los grupos que pudieran participar directamente en la formación de los complejos.

En el espectro del ligando (Figura 35) se observan las bandas correspondientes a los estiramientos  $\nu(\text{N-H})$  a  $3310\text{ cm}^{-1}$  para el NH libre y  $3220\text{ cm}^{-1}$  para el NH asociado ( $\text{N-H}\cdots\text{S}=\text{C}$ ), similar a los espectros de los complejos la frecuencia del grupo amino se mantiene casi invariable ( $3240\text{-}3220\text{ cm}^{-1}$ ), sin embargo se observa una sola banda de absorción que puede sugerir la desprotonación sobre uno de los grupos amino.

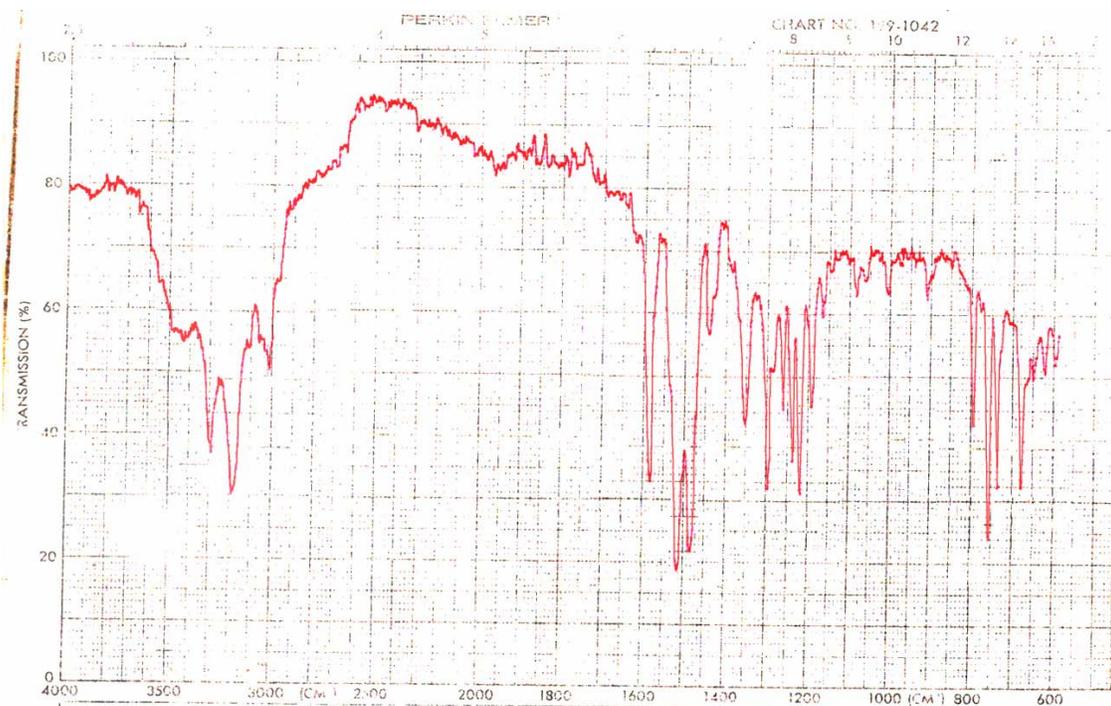


Figura 35. Espectro de IR en KBr de **6**.

Alrededor de  $3020\text{ cm}^{-1}$  se presenta la banda de absorción correspondiente al estiramiento del grupo  $\nu(\text{C-H})$ , mientras que el estiramiento del grupo  $\text{C}=\text{C}$  se produce en  $1590$  y  $1540\text{ cm}^{-1}$  para el ligando. En los espectros de los complejos, la tensión del grupo CH ( $3040\text{-}3010\text{ cm}^{-1}$ ) así como el grupo  $\text{C}=\text{C}$  ( $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ) del anillo aromático permanecen en una región similar con respecto al ligando. De acuerdo a Sing *et al.* (1974), se encuentran cuatro bandas que tienen una gran contribución de movimientos producto a las absorciones debidas al núcleo tiureido, para el ligando las vibraciones del grupo  $\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{NH})$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-N})$  a  $1320\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-N}) +$

$\nu(\text{C}=\text{S})$  a  $1220\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{C}=\text{S})$  a  $1180\text{ cm}^{-1}$ , así para los complejos se observan desplazamientos en cada una de las cuatro bandas de absorción,  $\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta(\text{NH})$  ( $1490\text{--}1440\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{C}-\text{N})$  ( $1430\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{C}-\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{S})$  ( $1300\text{--}1280\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\nu(\text{C}=\text{S})$  ( $1190\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$ ). Por debajo de los  $800\text{ cm}^{-1}$  se encuentran modos vibracionales de los grupos CH, alrededor de  $770\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda de absorción correspondiente a la deformación asimétrica fuera del plano y a  $680\text{ cm}^{-1}$  la deformación simétrica en el plano. Los modos vibracionales de los grupos CH fueron similar a la del ligando, tanto la deformación asimétrica fuera del plano ( $730\text{--}720\text{ cm}^{-1}$ ) como la deformación simétrica en el plano ( $690\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ ). La disminución de la frecuencia de vibración  $\nu(\text{C}=\text{S})$  comparada con la del ligando libre, además de la desprotonación de un grupo amino en el núcleo tiureido permite sugerir la coordinación del catión metálico a través del átomo de nitrógeno y azufre. Los espectros de los complejos se encuentran en el apéndice A, desde la Figura A5 hasta la A8.

Tabla 5. Principales bandas de IR del ligando **6** y los complejos sintetizados ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Compuestos	$\nu_{\text{NH}}$	Bandas tiourea			
		I	II	III	IV
$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$	3310 y 3220	1500	1320	1220	1180
$[\text{Zn}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S})_2]$	3340	1510	1380	1240	1190
$[\text{Mn}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S})_2]$	3340	1510	1385	1265	1135
$[\text{Co}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	3360	1495	1390	1240	1140
$[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S})_2]$	3335	1505	1395	1270	1155

I:  $\nu_{\text{C}-\text{N} + \text{NH}}$ , II:  $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ , III:  $\nu_{\text{C}-\text{N} + \text{C}=\text{S}}$ , IV:  $\nu_{\text{C}=\text{S}}$

### 2.3 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-Visible)

Los espectro del ligando así como los complejos fueron realizados en dioxano como disolvente, las bandas de absorción correspondientes a los espectros UV-Visible de los compuestos se presentan en la Tabla 6. El espectro del ligando (Figura 36) se registró en la región ultravioleta de  $238\text{--}320\text{ nm}$ , en él se observan dos bandas de absorción a  $246$  y  $280\text{ nm}$  que pueden ser asignadas a transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del grupo  $\text{C}=\text{C}$  del anillo naftil. A diferencia del ligando anterior, este posee una anillo aromático policondensado como el

naftaleno que desplaza batocromicamente las bandas originales del benceno, siendo este efecto mayormente acentuado para la banda secundaria.

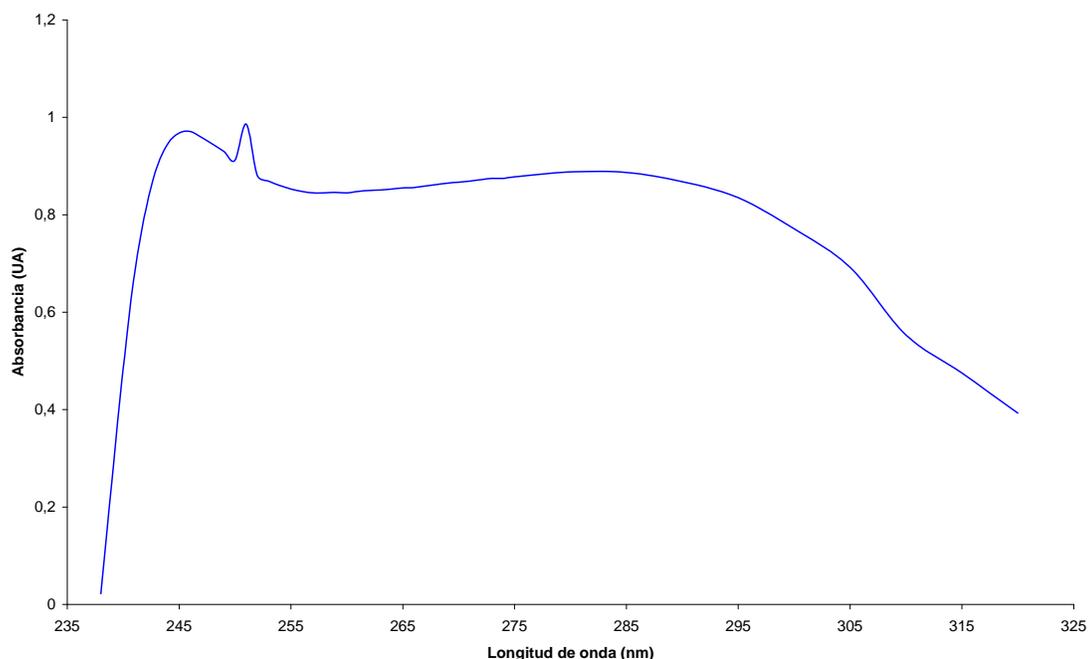


Figura 36. Espectro UV-Visible en dioxano de **6**.

Los espectros de los complejos se registraron en la región UV-Visible (200-800 nm), en estos se observan las bandas mencionadas anteriormente para el ligando libre con ligeros desplazamientos batocrómicos. En los complejos de Ni, Mn y Co se observan dos bandas producto de la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del anillo, la banda primaria secundaria entre 252-257 nm y la banda secundaria entre 293-303 nm, en comparación al ligando estas bandas de absorción están desplazadas batocromicamente. Para los complejos de Ni y Mn, se observó una banda de absorción a 384 y 314 nm, que puede ser asignada a una transferencia de carga entre el ligando y el metal. Mientras que para el complejo de Co no se observaron transiciones en la región visible, ni transiciones del tipo  $d-d$  para alguno de los complejos. Todos los espectros electrónicos se encuentran en el apéndice B, desde la Figura B5 hasta la B8.

Tabla 6. Resumen de los espectros UV-Visible para el ligando **6** y los complejos sintetizados a partir de este (nm).

Compuestos	$\pi \rightarrow \pi^*$ (p)	$\pi \rightarrow \pi^*$ ( $\alpha$ )	Transferencia de carga M-L
C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S	246	280	-
[Zn(C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> ]	248	290	-
[Mn(C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> ]	252	301	314
[Co(C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	248	288	-
[Ni(C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> ]	249	291	384

#### 2.4 SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

Las medidas de susceptibilidad magnética de los complejos sintetizados se muestran en la Tabla 7, al igual que los valores de la susceptibilidad específica por gramo ( $X_g$ ) y la susceptibilidad molar ( $X_M$ ) calculados con base en las correcciones diamagnéticas del ligando a partir de las constantes de Pascal.

Tabla 7. Medida de susceptibilidad magnética de los complejos sintetizados a partir de **6**.

Compuesto	m(mg)	l (cm)	R-R <sub>0</sub>	X <sub>g</sub> (10 <sup>-6</sup> )	X <sub>M</sub> (10 <sup>-6</sup> )
[Zn (C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> ]	0,0532	1,1	-20	-0,47	-277,47
[Mn(C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> ]	0,0657	1,5	1050	25,94	15268,57
[Co(C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	0,0419	1,0	330	8,52	5849,94
[Ni(C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> ]	0,0385	1,1	110	3,40	2085,80

De acuerdo a los valores obtenidos, el complejo sintetizado de Mn presenta el mayor valor de susceptibilidad molar debido a que es un  $d^5$ , mientras que el complejo de Zn no presenta magnetismo al poseer todos los electrones apareados en el orbital d, por lo que es un compuesto diamagnético. Tanto el complejo de Ni como el Co, presenta una valor positivo de susceptibilidad por lo que son compuestos paramagnéticos.

A partir de los valores de susceptibilidad magnética molar, se determinaron los momentos magnéticos y se reportan en la Tabla 8. El momento magnético para el complejo de Co es de 3,68 MB (Vrbova *et al.*, 2000), que permite sugerir una geometría octaédrica en un sistema de spin alto y un estado S=3/2. El complejo de Mn posee un momento magnético 6,11 MB el cual puede corresponder a un sistema  $d^5$  de spin alto y

un estado  $S=5/2$ , que permite sugerir una geometría tetraédrica en el complejo (Leka *et al.*, 2004), mientras que la susceptibilidad del complejo de Zn fue cero y eso se debe a que posee todos sus electrones apareados siendo un  $d^{10}$ , este valor de momento magnético permite sugerir una geometría tetraédrica para el complejo (Howlader *et al.*, 2008). Para el complejo de Ni el valor del momento magnético fue de 2,26 MB, este valor permite sugerir una geometría tetraédrica distorsionada. Al comparar la geometría de los complejos de Ni en ambos ligandos se puede observar una diferencia significativa en los momentos magnéticos que permite asignar diferentes geometría para cada complejo, esta diferencia se debe a que algunos complejos de Ni existen como una mezcla de equilibrio entre una forma plano cuadrado y tetraedra, en la cual la posición del equilibrio puede depender de factores como la temperatura y el solvente, una mayor temperatura favorece a la forma tetraedra, mientras que una mayor polaridad del solvente favorece la forma plano cuadrada (Holm *et al.*, 1961 y 1964).

Tabla 8. Momento magnético (MB) de los complejos sintetizados a partir de **6**.

Compuesto	$\mu_{\text{eff}}$ calculado	$\mu_{\text{eff}}$ observado por otros autores	Geometría probable
[Mn(C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> ]	6,11	5,50-6,10	Tetraédrica
[Ni(C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> ]	2,26	3,04	Tetraédrica distorsionada
[Co(C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	3,68	3,70-4,30	Octaédrica
[Zn(C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> ]	-	-	Tetraédrica

Los momentos magnéticos tabulados están expresados en magnetones de Bohr. 1 MB=9,27x10<sup>-24</sup>J·T<sup>-1</sup>.

## 2.5 ESTRUCTURAS PROPUESTAS PARA LOS COMPLEJOS SINTETIZADOS A PARTIR DE **6**.

De acuerdo a los resultados obtenidos en los espectros IR, UV-Visible, RMN (sólo Zn) y medidas de susceptibilidad magnética, se proponen las estructuras mostradas en las Figuras 37, 38.

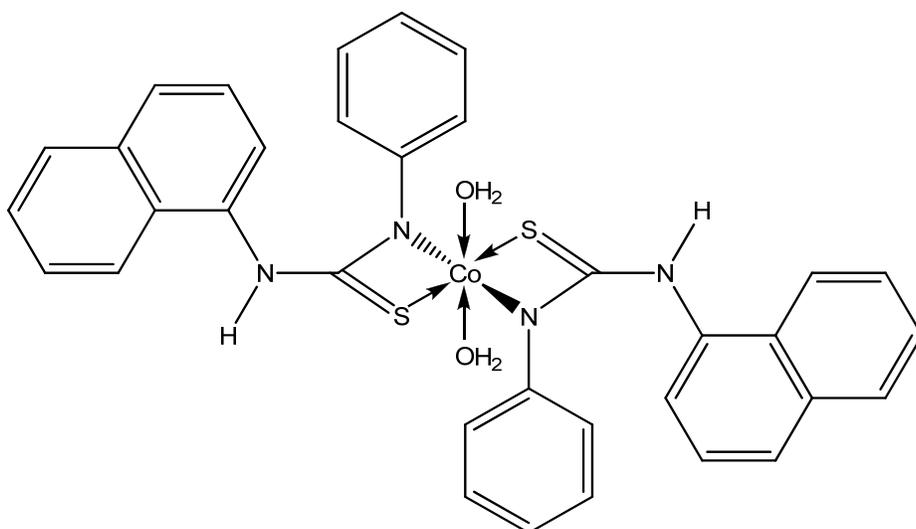


Figura 37. Estructura propuesta del complejo de Co con el ligando **6**.

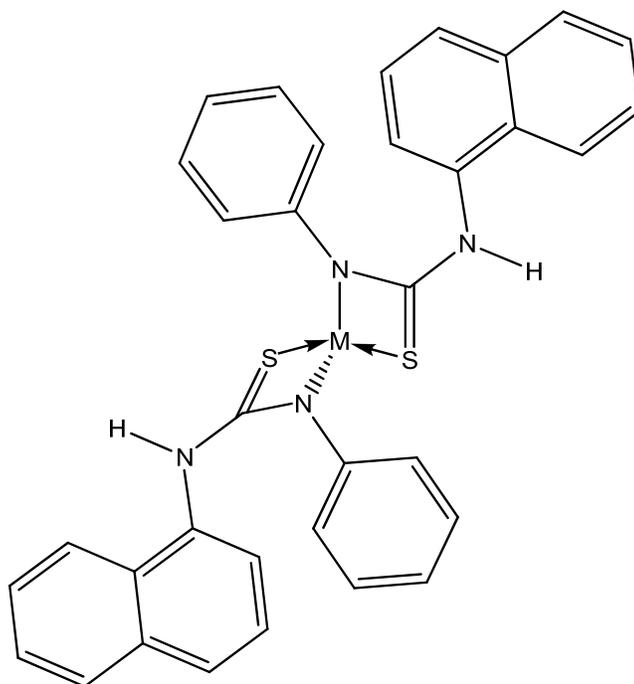


Figura 38. Estructura propuesta para complejos sintetizados con el ligando **6**.  
M = zinc (II), níquel (II) y manganeso (II).

## CONCLUSIONES

La reacción de la hidracina con dos equivalentes del fenilisotiocianato condujo a la formación del ligando  $N^1, N^2$ -difenilhidracina-1,2-bis(carbotioamida); mientras que el tratamiento del fenilisotiocinato con un equivalente de la naftilamina proporcionó el ligando 1-(naftalen-1-il)-3-feniltiourea.

Se sintetizaron complejos metálicos de Zn, Co, Mn y Ni para cada uno de los ligandos, empleando una relación estequiométrica 1:2 metal-ligando.

Los complejos de Zn fueron sintetizados bajo condiciones secas, desprotonando los ligandos con diferentes agentes reductores. El reactivo NaH originó la desprotonación del ligando  $N^1, N^2$ -difenilhidracina-1,2-bis(carbotioamida) generando hidrógeno, mientras que el  $^n\text{BuLi}$  desprotonó el ligando 1-(naftalen-1-il)-3-feniltiourea liberando butano.

Los complejos  $[\text{Zn}(\text{PhN}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{NC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{Ph})_2]$  y  $[\text{Zn}(\text{NpN}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{NPh})_2]$ , fueron caracterizados a través de diferentes técnicas espectroscópicas incluida la RMN  $^1\text{H}$ , que permitió sugerir que la coordinación de los metales con los ligandos fue del tipo  $(\kappa^2\text{N}, \text{S})$ .

Los complejos obtenidos fueron neutros, donde los ligandos se comportaron como quelatos bidentados en todos los complejos.

## BIBLIOGRAFÍA

Abel, E. y Dunster, M. 1973. Formation of metal carbonyl derivatives of monothiocarbamates, dithiocarbamates, ureas, and thioureas from organotin intermediates. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1: 98-102.

Alagöz, C.; Brauer, D. y Mohr, F. 2009. Arene ruthenium metallocycles containing chelating thioamide ligands. *Journal of Organometallic Chemistry*, 694: 1283-1288.

Alper, H. y Chan, A. 1974. Ion carbonyl complexes of thioureas and thioamides. *Inorganic Chemistry*, 13: 225-232.

Bodensieck, U.; Hoferkamp, L. y Stoeckli-Evans, H. 1993. Novel hexanuclear ruthenium clusters with unusual metal framework geometries: 'boat' and 'sofa' configurations of the Ru<sub>6</sub> core. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1: 127-134.

Boroni, E.; Predieri, G. y Tiripicchio, A. 1993. Vinyliden-Übergangsmetallkomplexe XXVI. Synthese und Struktur kationischer carbonyl-, alken-, vinyliden-, alkinyl- und alkin-Rhodiumkomplexe mit der Baueinheit trans-[Rh(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 451: 163-175.

Bott, R.; Bowmaker, G. y Davis, C. 1998. Crystal structure of [Cu<sub>4</sub>(tu)<sub>7</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O and vibrational spectroscopic studies of some copper(I) thiourea complexes. *Inorganic Chemistry*, 37: 651-657.

Brown, T.; Bursten, B. y Burdge, J. 2004. Química: la ciencia central. Novena edición. Editorial Pearson educación. México.

Butler, I. y Grosser A. 1995. Problemas de química adaptados al curso de principios de química. Primera edición. Editorial Reverté. España.

Cabeza, J.; Franco, J. y Llamazares, A. 1994. η<sup>1</sup>-Aryl-bridged triruthenium cluster complexes. *Organometallics*, 13: 55-59.

Chiusoli, G.; Costa, M. y Masarati, E. 1983. Diyne ring closure induced by palladium-catalyzed carbonylation. *Journal of Organometallics Chemistry*, 255: C35-C38.

Christen, H. 1986. *Fundamentos de la química general e inorgánica*. Primera edición. Editorial Reverté. España.

Cossee, P y Arlman, E. 1964. Ziegler-Natta catalysis I. Mechanism of polymerization of α-olefins with Ziegler-Natta catalysts. *Journal of Catalysis*, 3: 80-89.

- Dos Santos, L. y Caluete, J. 1997. Thermochemical properties of complexes of thiourea and tetramethylthiourea with antimony and bismuth tribromides. *Termochimica Acta*, 292: 71-75.
- Estévez-Hernandez, O. y Otazo-Sanchez, E. 2005. A Raman and infrared study of 1-furoyl-3-monosubstituted and 3,3-disubstituted thioureas. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 62: 964-971.
- Ferrari, M. y Gaspari, G. 1976. Preparation and structure of  $\text{Cu}_2(\text{tu})_5\text{-SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . *Crystal Structure Communications*, 5: 935-940.
- Foster, H. y Snyder, H. 1963. 4-Methyl-6-hydroxypyrimidine. *Organic Syntheses*, 4: 638-640.
- Friedrichs, S. y Jones, P. 1999. Bis(imidazolidine-2-thione)gold(I) diiodoaurate(I). *Acta Crystallographica*, C55, 1625-1627.
- Gambino, D.; Kremer, E. y Baran, E. 2002. Infrared spectra of new Re(III) complexes with thiourea derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58: 3085-3092.
- Ghosh, H.; Yella, R. y Nath, J. 2008. Desulfurization mediated by hypervalent iodine (III): A novel strategy for the construction of heterocycles. *European Journal of Organic Chemistry*, 36: 6189-6196.
- Goodgame, D.; Leach, G. y Skapski, A. 1978. Three different modes of bonding by 1-methylpyrimidine-2-thione in the crystal structure of a novel copper(I) sulphur cluster compound. *Inorganica Chimica Acta*, 31: L375-L376.
- Henderson, W. y Rickard, C. 2003. Platinum(II), palladium(II) and gold(III) complexes containing 1,1,4-trisubstituted thiosemicarbazidedianion ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 343: 74-78.
- Henderson, W.; Nicholson, B. y Rickard C. 2001. Platinum(II) complexes of chelating and monodentate thiouremonoanions incorporating chiral, fluorescent or chromophoric groups. *Inorganica Chimica Acta*, 320: 101-109.
- Henderson, W.; Nicholson, B. y Tiekink, E. 2006. Synthesis, characterisation, supramolecular aggregation and biological activity of phosphine gold(I) complexes with monoanionictiourea ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 359: 204-214.
- Henderson, W; Nicholson, B. y Dinger, M. 2002. Thiouremonoanion and dianion complexes of rhodium(III) and ruthenium(II). *Inorganica Chimica Acta*, 338: 210-218.

Hoferkamp, L.; Rheinwald, G. y Stoeckli-Evans, H. 1996. Reactions of the trinuclear cluster ( $\mu_2$ -H)Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>( $\mu_3$ - $\eta^2$ -SCNHPPhNPh): Synthesis and molecular structure of Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>(PPh<sub>3</sub>)( $\mu_2$ - $\eta^2$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-(  $\mu_2$ -PPh<sub>2</sub>)(  $\mu_3$ -S), a complex containing a phenyl ligand with a rare  $\sigma,\pi$ -coordination mode. *Organometallics*, 15: 704-712.

Holm, R. 1961. Studies on Nickel(II) complexes on the solution magnetism of bis-(*N*-methylsalicylaldimine)-nickel(II) and related complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 83: 4683-4690.

Holm, R.; Chakravorty, A. y Dudek, G. 1964. Studies on Nickel(II) complexes. A Nuclear Resonance study of conformational equilibria. *Journal of the American Chemical Society*, 86: 379-387.

Howlader, M.; Hossain, M. y Akhter, N. 2008. Template synthesis of Cu(II), Co(II), Fe(III), Mn(II), Zn(II) and Cd(II) complexes of 2-aminophenol in presence of 4-benzyloxybenzaldehyde and 2-butenal. *Indian Journal of Chemistry*, 47A:214-219.

Irving, A.; Koch, K. y Matoetoe, M. 1993. Deceptively simple Pt complexes of *N,N*-dialkyl-*N'*-benzoylthiourea: a <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>195</sup>Pt NMR study of their acid-base chemistry in solution and the molecular structure of *cis*-bis(*N,N'*-di(*n*-butyl)-*N'*-benzoylthioureaato)platinum(II). *Inorganica Chimica Acta*, 206: 193-199.

Jiang, J. 2009. *N*-phenylpyrrolidine-1-carbothioamide. *Acta Crystallographica*, E65, o52.

Kabbani, A.; Ramadan, H. y Hammud, H. 2005. Synthesis of some metal complexes of *N*-[(benzoylamino)-thioxomethyl]-aminoacid (HL). *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40: 339-344.

Katritzky, A.; Ledoux, S. y Witek, R. 2004. 1-(alkyl/arylthiocarbamoyl) benzotriazoles as stable isothiocyanate equivalents: synthesis of di- and trisubstituted. *Journal Organic Chemical*, 69: 2976-2982.

Khanpour, M. y Morsali, A. 2010. Synthesis and characterization of ZnS and ZnO nanoparticles via thermal decomposition of two new synthesized one-dimensional coordination polymers at two different temperatures. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 20: 692-697.

Klages, F. 1968. *Tratado de química orgánica*. Tercera edición. Editorial Reverté. España.

Larse, E. 1972. Elementos de transición. Primera edición. Editorial Reverté. España.

- Leka, Z.; Gruji, S. y Tesic, Z. 2004. The synthesis and characterization of complexes of zinc(II), cadmium(II), platinum(II) and palladium(II) with potassium 3-dithiocarboxy-3-aza-5-aminopentanoate. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 69: 137-143.
- Lipowska, M; Hansen, L. y Taylor, A. 1996. Synthesis and characterization of Rhenium(V) oxo complexes with a new thiol-amide-thiourea ligand system. X-ray Crystal Structure of [1-phenyl-3-[2-((2-thioacetyl)amino)ethyl]thioureato] oxorhenium(V). *Inorganic Chemistry*, 35: 4484-4489.
- Mazagova, D; Kristian, P. y Suchár, G. 1994. Kinetics of reactions of 9-isothiocyanatoacridine with aromatic and aliphatic amines and fluorescence properties of the 1-acridin-9-yl-3-alkyl(aryl)thioureas obtained. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 59: 2632-2640.
- McKay, A.; Garmaise, D. y Baker, H. 1959. The chemical and bacteriostatic properties of isothiocyanates and their derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 81: 4328-4335.
- Moloto, N; Revaprasadu, N. y Moloto, M. 2009. *N,N'*-diisopropylthiourea and *N,N'*-dicyclohexyl-thiourea zinc(II) complexes as precursors for the synthesis of ZnS nanoparticles. *South African Journal of Science*, 105: 258-263.
- Otazo-Sánchez, E. y Ortiz-del-Toro, P. 2002. Aroylthioureas: new organic ionophores for heavy metal ion selective electrodes. A nucleus magnetic resonance study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58: 2281-2290.
- Pakawatchai, C.; Sivakumar, K. y Fun, H. 1996. Bis(*N,N'*-dimethylthiourea-S) silver(I) perchlorate and tris(*N,N'*-dimethylthiourea-S)silver(I) perchlorate. *Acta Crystallographica*, C52, 1954-1957.
- Piro, O.; Castellano, E. y Piatti, R. 2002. Two thiourea-containing gold(I) complexes. *Acta Crystallographica*, C58, m252-m255.
- Plutín, A.; Márquez, H. y Ochoa, E. 2000. Alkylation of benzoyl and furoylthioureas as polydentate systems. *Tetrahedron*, 56: 1533-1539.
- Raper, E.; Creighton, J. y Bell, N. 1998. Complexes of heterocyclic thiones and group twelve metals Part 1. Preparation and characterisation of 1:1 complexes of mercury(II) halides with 1-methylimidazoline-2(3H)-thione: the crystal structure of  $[(\mu_2\text{-dibromo})\text{bis}(\text{trans}\{(\text{bromo})(1\text{-methyl-imidazoline-2(3H)-thione})\}\text{mercury(II)})]$  at 160 K. *Inorganica Chimica Acta*, 277: 14-20.
- Resconi, L.; Bossi, S. y Abis, L. 1990. Study on the role of methylalumoxane in homogeneous olefin polymerization. *Macromolecules*, 23: 4489-4491.

- Revaprasadu, N.; Mdluli, P. y Safin, D. 2009. Nanoparticles and thin films of silver from complexes of aryl derivatives of *N*-(diisopropylthiophosphoryl)thiourea. *Chemistry of Materials*, 21: 4233-4240.
- Sacconi, L.; Paoletti, P. y Ciampolini, M. The existence of tetrahedral  $\alpha$ -branched bis-(*R-N*-salicylaldimino)-nickel(II) chelates. *Journal of the American Chemical Society*, 85: 411-416.
- Safin, D.; Bolte, M. y Shakirova, E. 2009. The influence of the substituent [PhNHNH- and EtN(NH<sub>2</sub>)-] on the *N*-thiophosphorylatedthiosemicarbazides RC(S)NHP(S)(OiPr)<sub>2</sub> crystal design. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 28: 501-504.
- Schafer, M. y Curran, C. 1966. Infrared spectra of complexes of metal halides with tetramethylurea and tetramethylthiourea. *Inorganic Chemistry*, 5:265-268.
- Sing, B. y Thakur, K. 1974. Thioamide bands and nature of bonding—II. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 36:1735-1737.
- Smith, L y Cristol, S. 1970. *Química orgánica*. Primera edición. Editorial Reveté. España.
- Sokolov, F.; Brusko, V. y Zabiroy, N. 2006. Synthesis and structure of *N*-thiophosphorylthiourea containing 2,6-diaminopyridine fragment. *Current Organic Chemistry*, 10: 27-42.
- Sridevi, G., Rao, J. y Reddy, K. 1989. Synthesis of 4-aryl benzimidazolo[1,2-*a*]-s-triazin-2-ones and 2-arylamino benzimidazolo[1,2-*b*]-1,2,4-thiadiazolines. *Synthetic Communications*, 19: 965-972.
- Teixeira, L. y Beraldo, H. 1999. Nickel(II), copper(I) and copper(II) complexes of bidentate heterocyclic thiosemicarbazones. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 10: 184-188.
- Varga, B. y Kis, L. 2008. *Transition metal chemistry, new research*. Nova Science Publishers. Primera edición. Estados Unidos.
- Vrbova, M.; Baran, P y Boca, R. 2000. Preparation and structure of 2-(2-benzimidazol-2-yl)pyridine *N*-oxide and its complexes. *Polyhedron*, 19: 2195-2201.
- Weiqum, Z.; Kuisheng, L. y Yong, Z. 2003. Structural and spectral studies of *N*-(4-chloro)benzoyl-*N*-2-tolythiourea. *Journal of Molecular Structure*, 657: 215-223.
- Wong, R y Dolman, S. 2007. Isothiocyanates from tosyl chloride mediated decomposition of *in situ* generated dithiocarbamic acid salts. *Journal of Organic Chemistry*, 72: 3969-3971.

Zetzsche, F. y Fredrich, A. 1940. Some unsymmetrically substituted thiourea derivatives. *Chemische Berichte*, 73: 1420.

## **APÉNDICE**

## APÉNDICE A. ESPECTROS IR

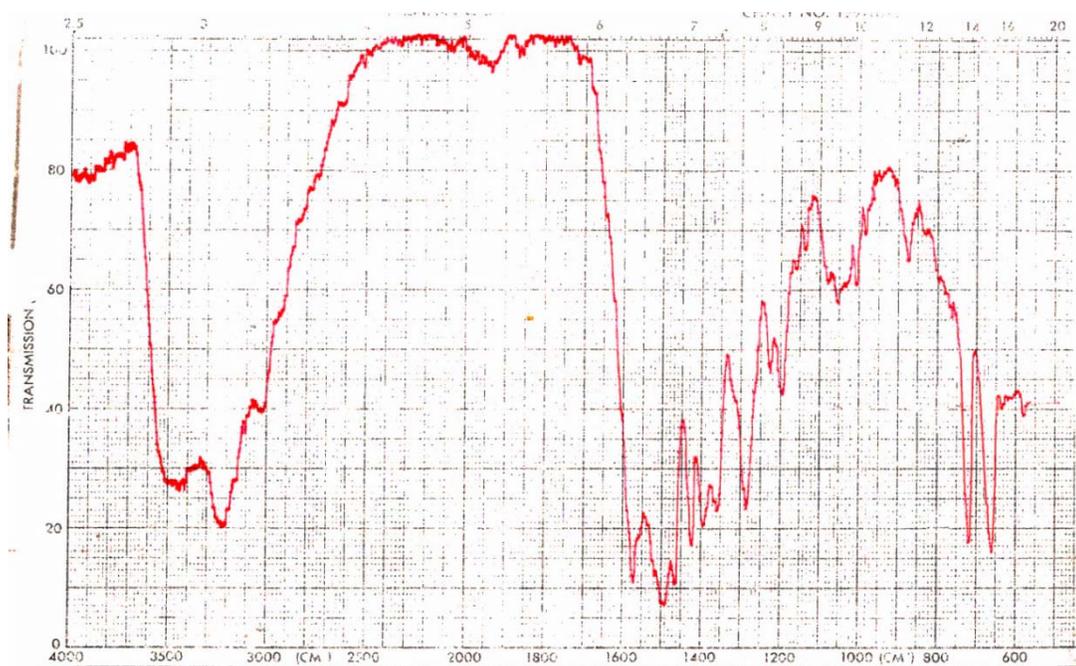


Figura A1. Espectro de IR en KBr de **2**.

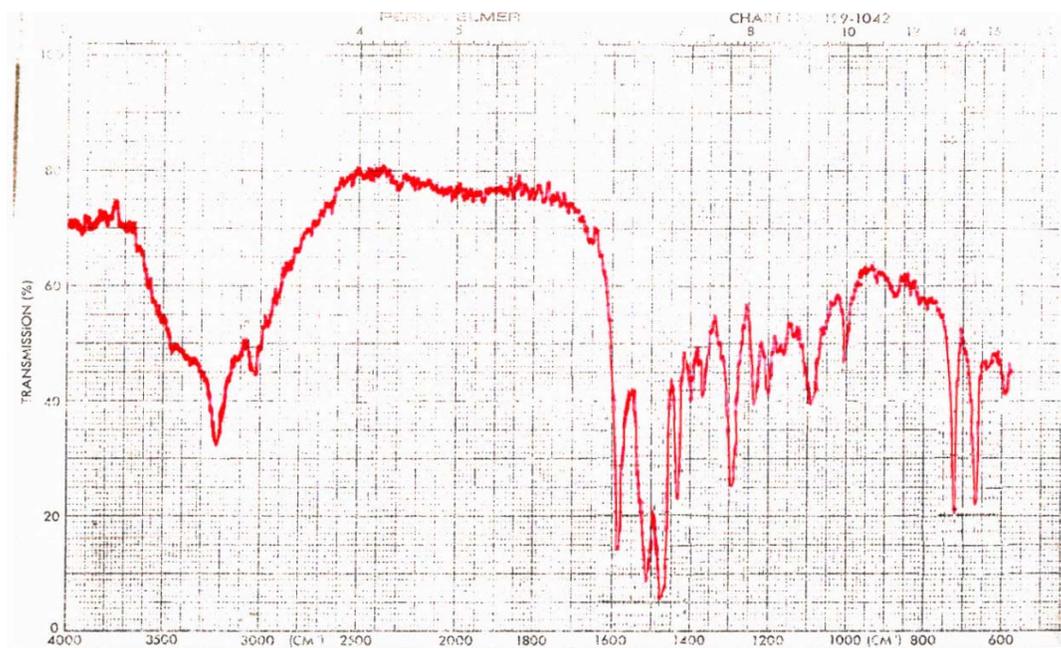


Figura A2. Espectro de IR en KBr de **3**.

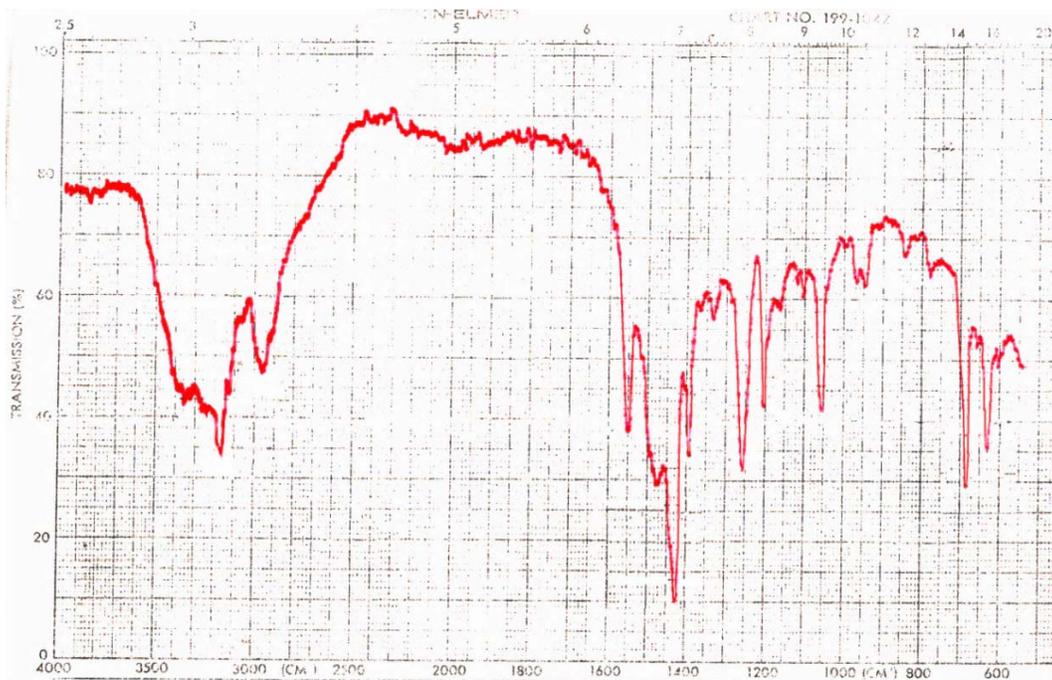


Figura A3. Espectro de IR en KBr de 4.

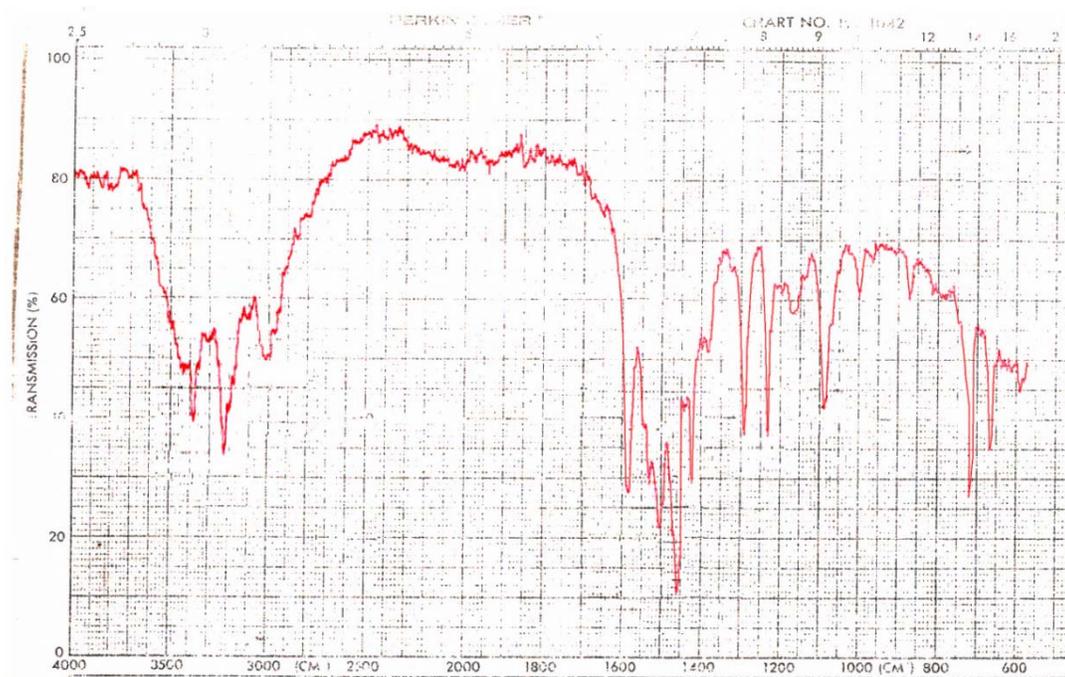


Figura A4. Espectro de IR en KBr de 5.

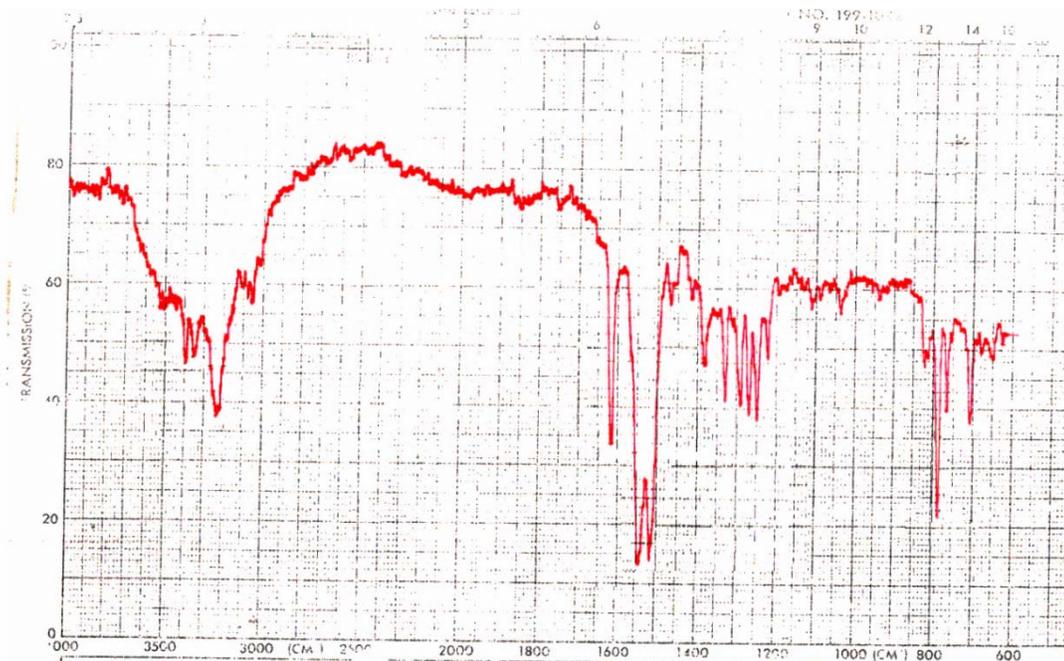


Figura A5. Espectro de IR en KBr de **7**.

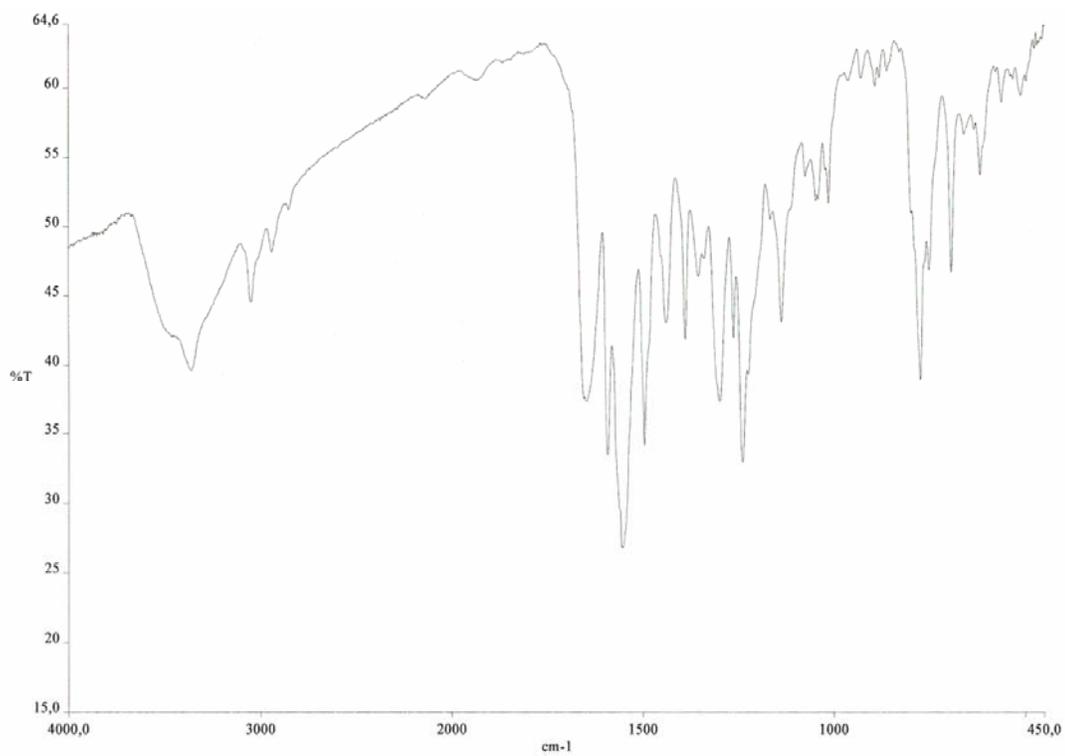


Figura A6. Espectro de IR en KBr de **8**.

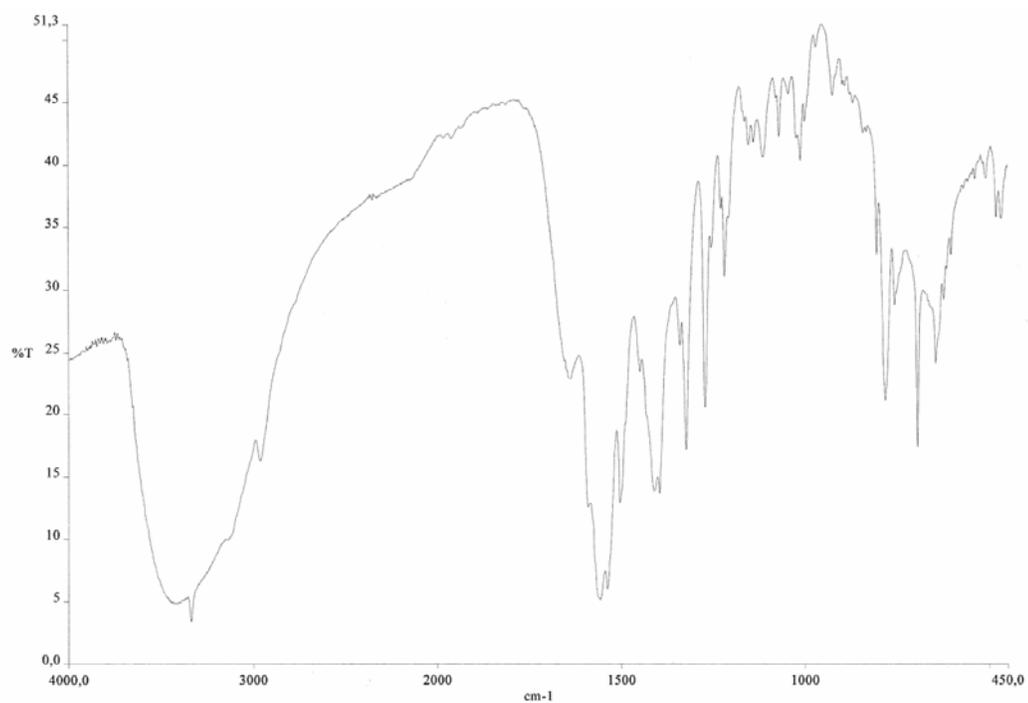


Figura A7. Espectro de IR en KBr de **9**.

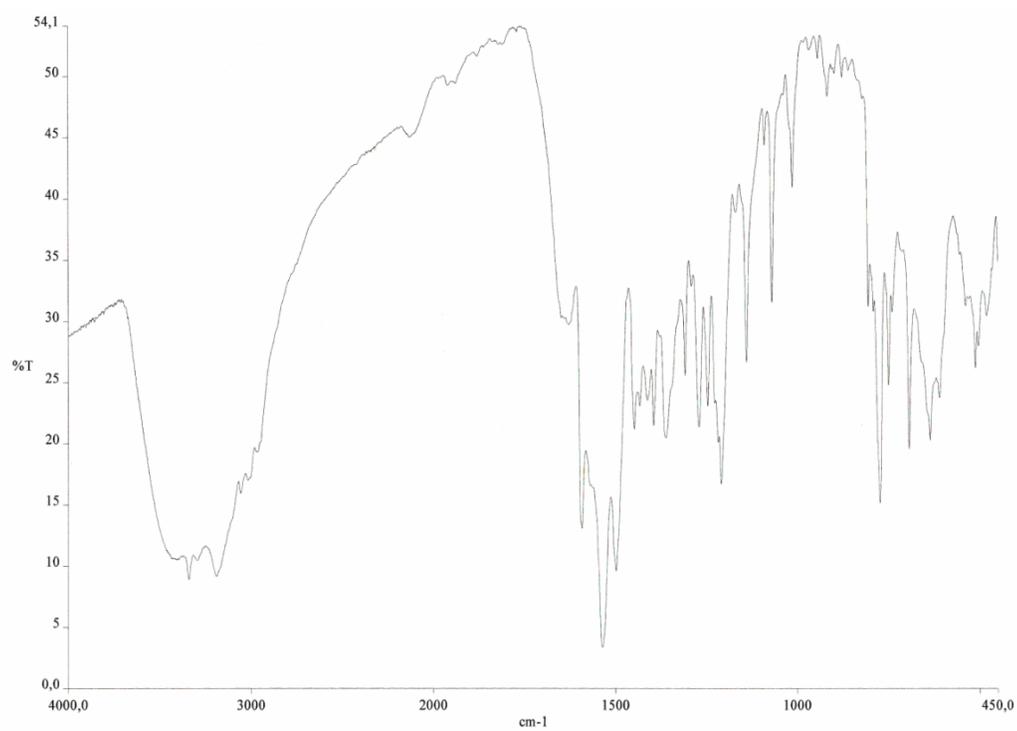


Figura A8. Espectro de IR en KBr de **10**.

## APÉNDICE B. ESPECTROS UV-VISIBLE

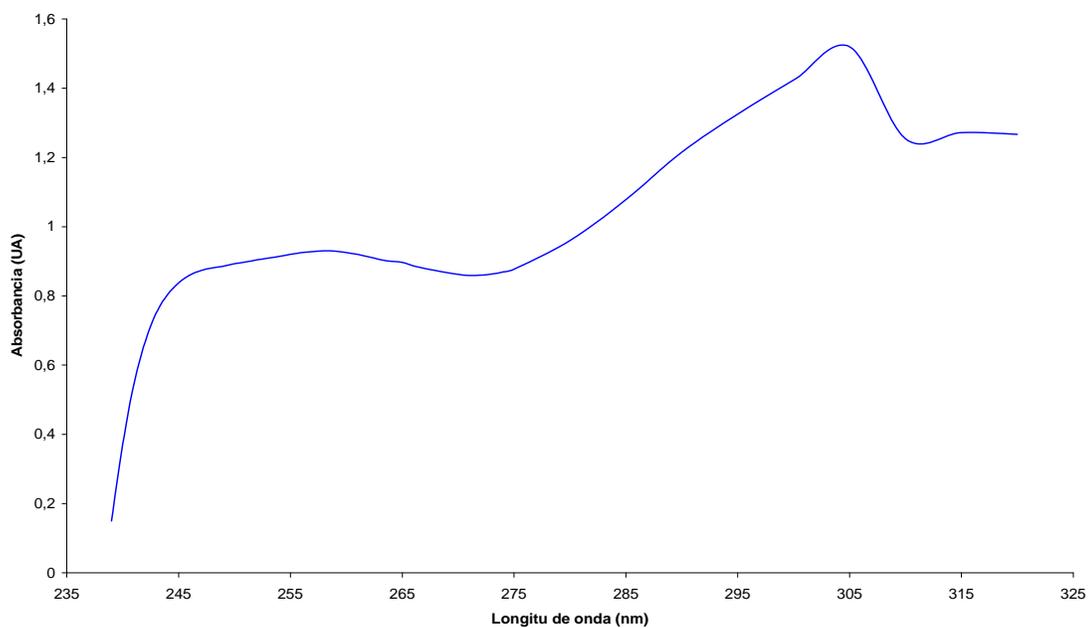


Figura B1. Espectro UV-Visible en dioxano de **2**.

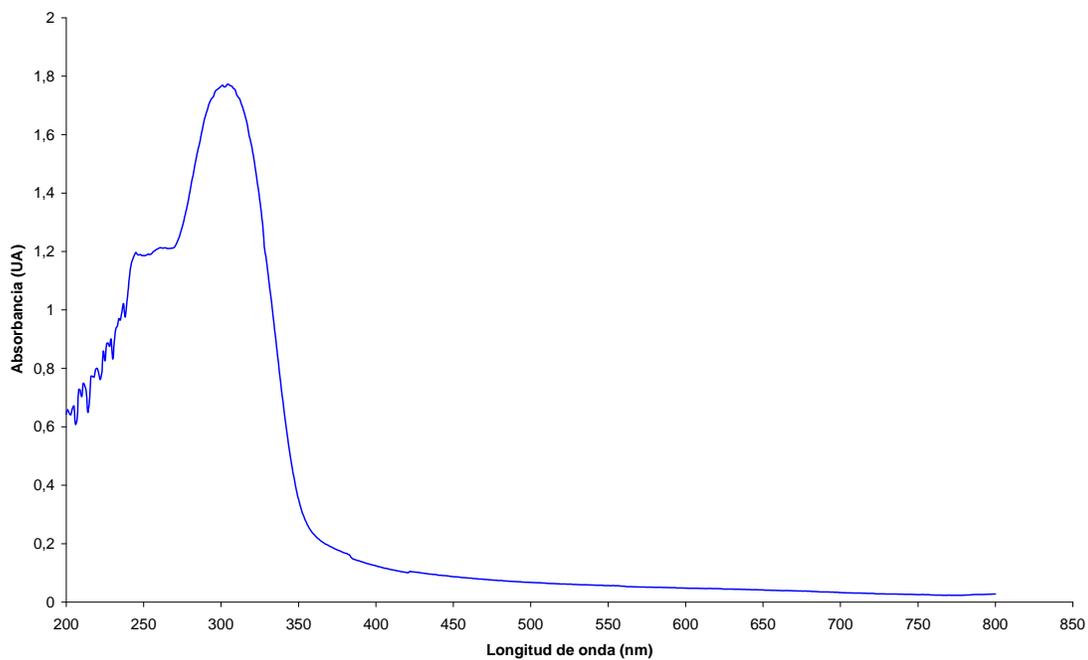


Figura B2. Espectro UV-Visible en dioxano de **3**.

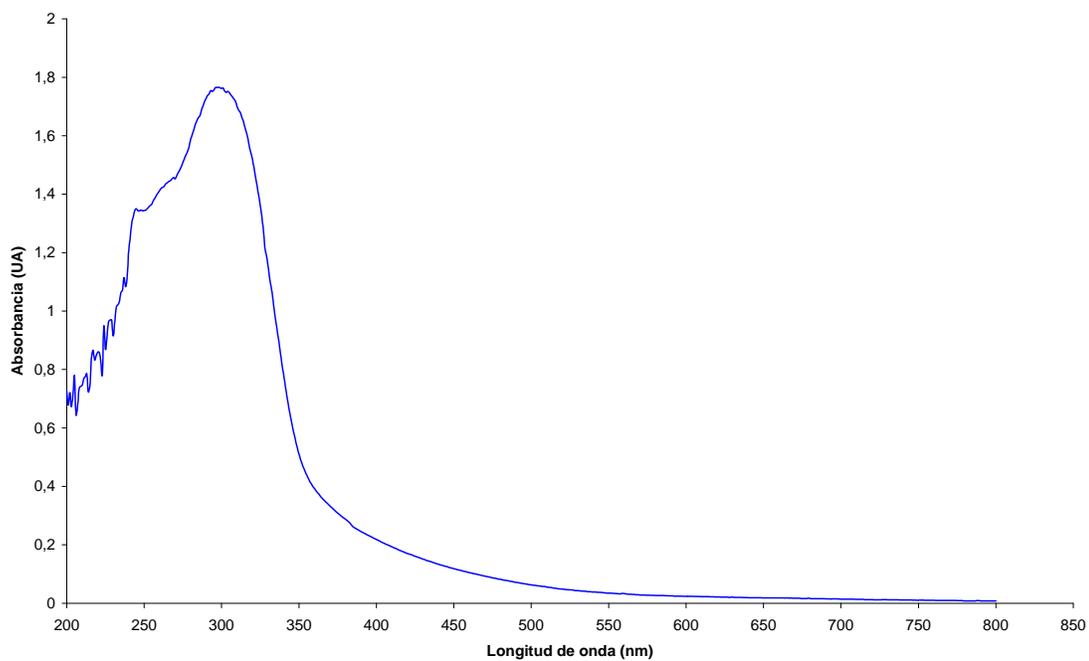


Figura B3. Espectro UV-Visible en dioxano de **4**.

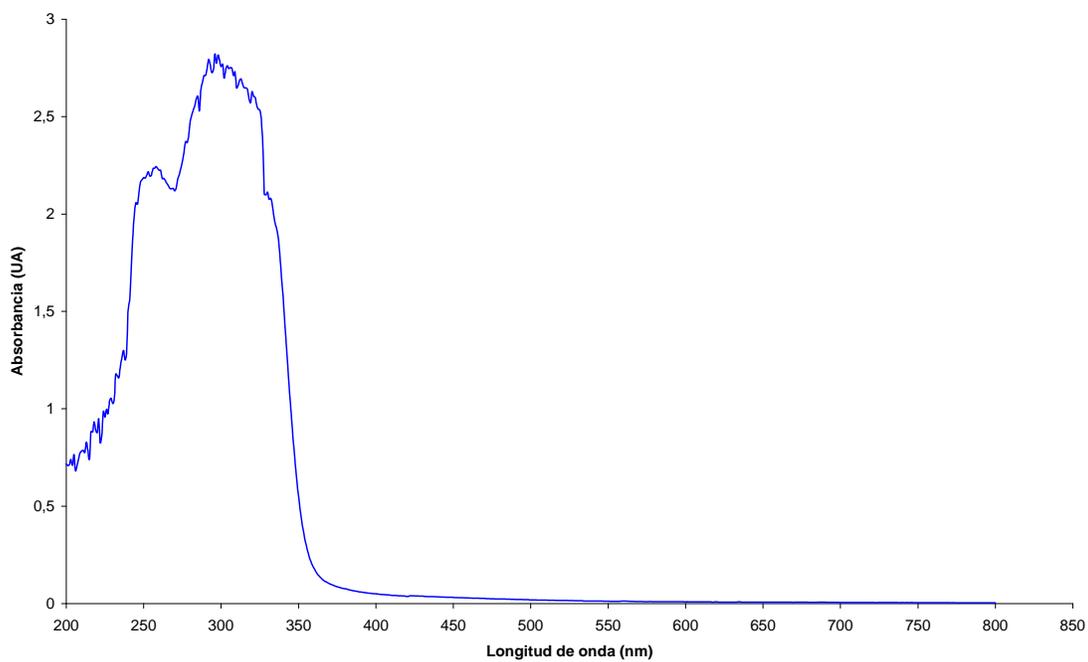


Figura B4. Espectro UV-Visible en dioxano de **5**.

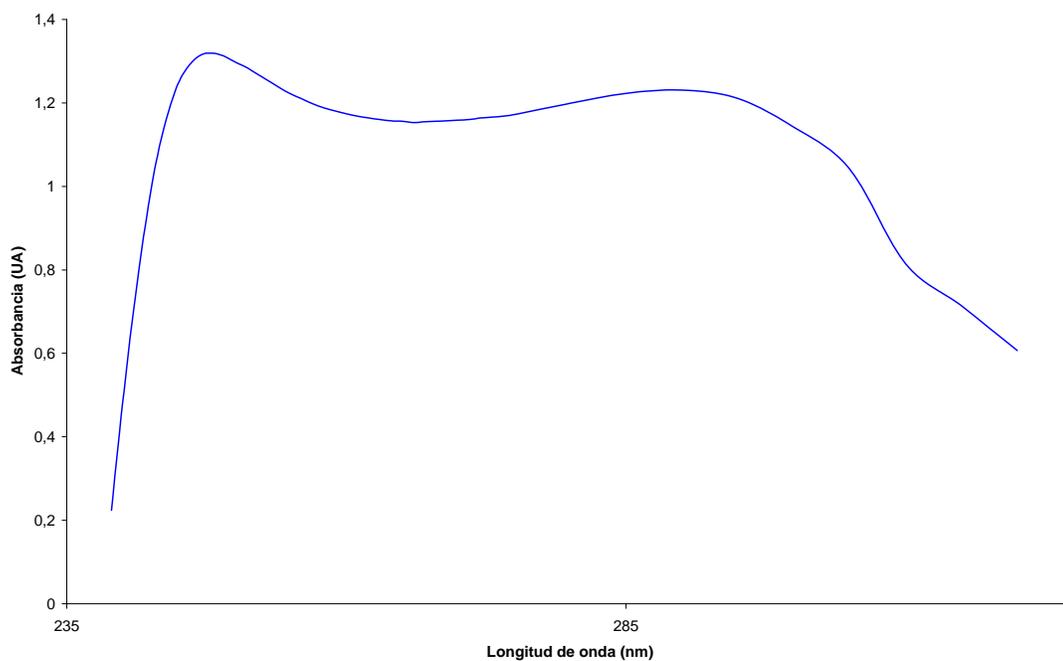


Figura B5. Espectro UV-Visible en dioxano de **7**.

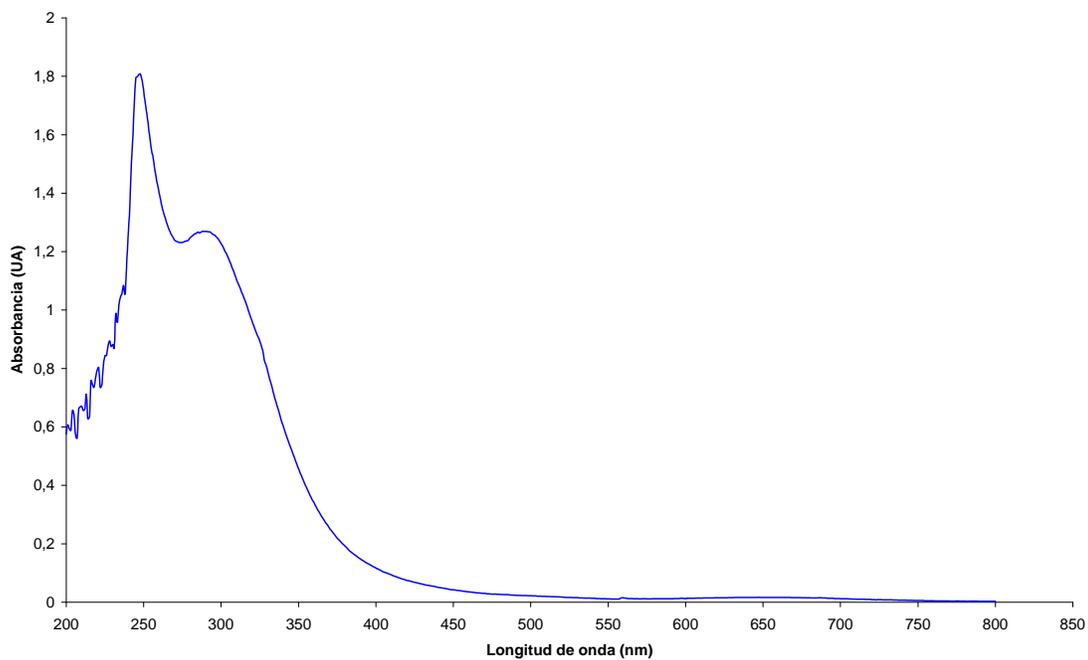


Figura B6. Espectro UV-Visible en dioxano de **8**.

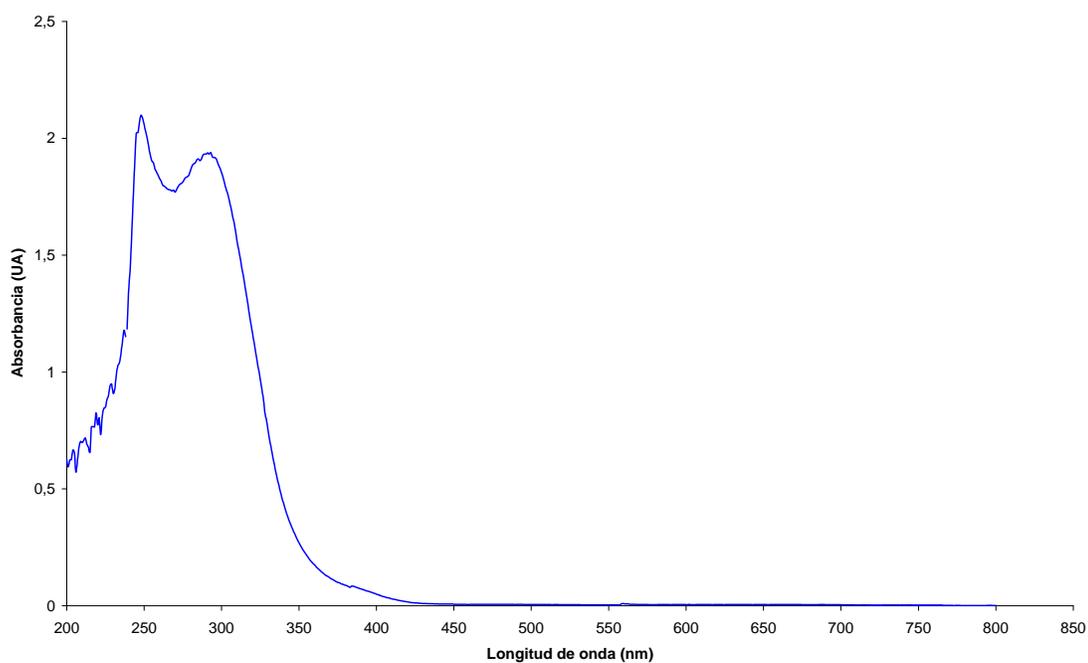


Figura B7. Espectro UV-Visible en dioxano de **9**.

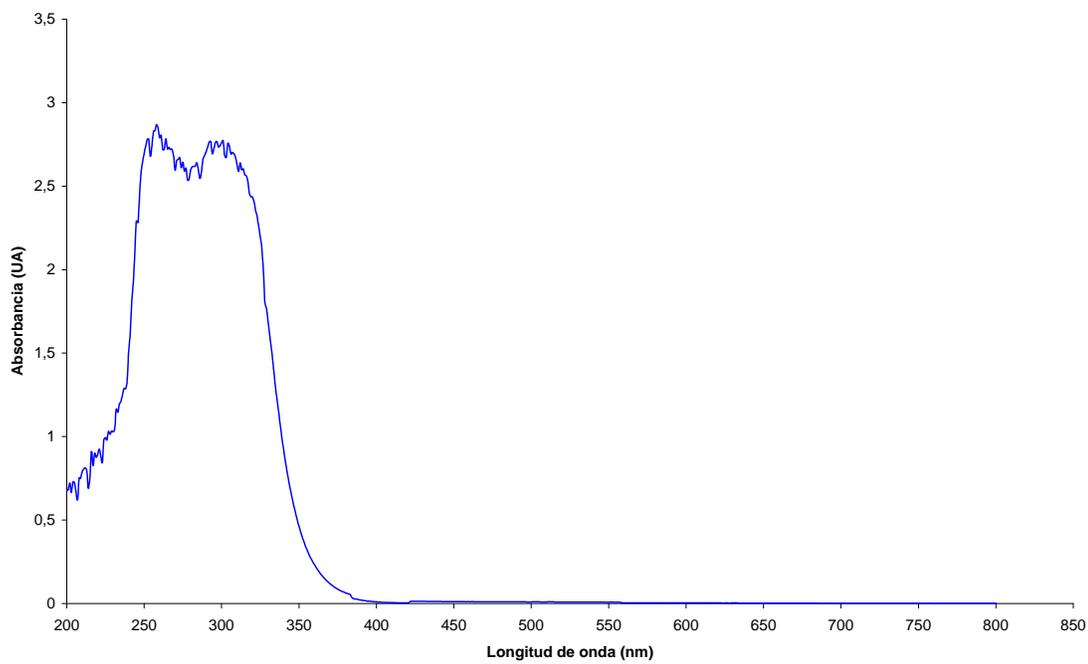


Figura B8. Espectro UV-Visible en dioxano de **10**.

# **HOJA DE METADATOS**

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

<b>Título</b>	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS CON LA $N^1, N^2$ -DIFENILHIDRACINA-1,2-BIS(CARBOTIOAMIDA) Y LA 1-(NAFTALEN-1-IL)-3-FENILTIOUREA COMO LIGANDOS
<b>Subtítulo</b>	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
LEÓN BARRIOS, MANUEL IGNACIO	CVLAC	18905022
	e-mail	manuel polo11@hotmail.com
	e-mail	

Palabras o frases claves:

<b>Compuestos de coordinación</b>
<b>Tioureas</b>
<b>Ligando</b>

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química de coordinación

### Resumen (abstract):

Se estudió la síntesis de una serie de complejos monoméricos de Zn, Mn, Co y Ni empleando como ligando derivados de tioureas, la  $N^1, N^2$ -difenilhidracina-1,2-bis(carbotioamida) y 1-(naftalen-1-il)-3-feniltiourea, las cuales fueron obtenidas a través de una reacción de condensación entre el fenilisotiocinato con la hidracina y la naftilamina. La síntesis de los complejos se realizó con una estequiometría 1:2 metal-ligando, empleándose diferentes agentes reductores para la desprotonación del ligando. Los complejos obtenidos fueron caracterizados mediante medidas de susceptibilidad magnética, espectroscopia IR, espectroscopia UV-Visible y RMN  $^1\text{H}$  (sólo Zn). Los resultados sugieren una geometría octaédrica para los complejos de Co y tetraédrica para Zn y Mn, mientras que para Ni una geometría plano cuadrada con el ligando  $[\text{PhN}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{Ph}]$  y tetraédrica con el ligando  $[\text{NpN}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{Ph}]$ , con una posible coordinación del tipo  $(k^2\text{N}, \text{S})$ . El número de electrones desapareados obtenido de los momentos magnéticos de los complejos apunta a un sistema de spin alto para cada uno de ellos.

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
<b>Loroño Daniel</b>	<b>ROL</b>	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	<b>CVLAC</b>	9298555
	<b>e-mail</b>	dlorono@sucre.udo.edu.ve
	<b>e-mail</b>	
<b>Anaconda Juan</b>	<b>ROL</b>	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	<b>CVLAC</b>	13631187
	<b>e-mail</b>	juananacona@hotmail.com
	<b>e-mail</b>	
<b>Gustavo Liendo</b>	<b>ROL</b>	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	<b>CVLAC</b>	8255407
	<b>e-mail</b>	gliendop@ovi.com
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2012	02	24
------	----	----

Lenguaje: SPA

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TESIS-leon.DOC	Application/word

**Alcance:**

**Espacial:**                      **NACIONAL**                      **(Opcional)**

**Temporal:**                      **TEMPORAL**                      **(Opcional)**

**Título o Grado asociado con el trabajo:** **Licenciado en Química**

**Nivel Asociado con el Trabajo:** **LICENCIADO**

**Área de Estudio:** **Química**

**Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:**

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE**

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
CONSEJO UNIVERSITARIO  
RECTORADO

CUN°0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano  
**Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ**  
Vicerrector Académico  
Universidad de Oriente  
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
SISTEMA DE BIBLIOTECA  
RECIBIDO POR *Martínez*  
FECHA *5/8/09* HORA *5:30*

Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

*Juan A. Bolaños Cuneles*  
Secretario



C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/maruja

Apartado Correos 094 / Telfs: 4008042 - 4008044 / 8008045 Telefax: 4008043 / Cumaná - Venezuela

**Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) :** “los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Leon Manuel', written over a horizontal line.

**LEON MANUEL**

**AUTOR**

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Loroño Daniel', written over a horizontal line.

**LOROÑO DANIEL**

**ASESOR**